

102. Heinrich Goldschmidt und Elias Kisser: Untersuchungen über das Carvol.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Reduction des Carvoxims.

Vor einiger Zeit haben wir Versuche angestellt, das Carvol $C_{10}H_{14}O$ in eine Base $C_{10}H_{15} \cdot NH_2$ überzuführen und haben uns zu dem Zweck der von Tafel¹⁾ angegebenen Methode der Reduction der Phenylhydrazide bedienen wollen. Wir gingen von dem von dem Einen von uns dargestellten Condensationsproduct von Phenylhydrazin und Carvol, $C_{10}H_{14} : N_2H \cdot C_6H_5$, aus und liessen auf die alkoholische Lösung desselben Natriumamalgam und Essigsäure einwirken. In der That entstand hierbei neben Anilin eine neue Base, aber in so geringen Mengen, dass die Trennung vom Anilin nicht gut möglich war. Darauf untersuchten wir, ob sich nicht vielleicht Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, zu einer Base reduciren lasse, obgleich bis dahin die Reduction von Acetoximen stets mit negativem Erfolg unternommen worden war. Es zeigte sich aber, dass wirklich Carvoxim in eine Base, das Carvylamin, $C_{10}H_{17}N$, überführbar ist. Wie der Eine von uns dann gezeigt hat,²⁾ lassen sich nach der von uns befolgten Methode Acetoxime und Aldoxime in Amine verwandeln.

Bei der Reduction des Carvoxims verfahren wir folgendermassen: 4 g Carvoxim wurden in 40 bis 50 ccm Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur successive mit 200 g $2\frac{1}{2}$ procentigem Natriumamalgam und ca. 20 g Eisessig versetzt. Die Reduction dauerte ungefähr drei Stunden. Dann wurde die mit Krystallen durchsetzte Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen und mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt, filtrirt und mit Aether ausgezogen. Dann wurde sie mit starker Natronlauge gemengt, wobei sich eine Trübung und ein basischer Geruch bemerkbar machte, und neuerdings mit Aether extrahirt. Dieser ätherische Auszug wurde über calcinirter Pottasche getrocknet und der Aether sodann auf dem Wasserbade verjagt. Der ölige Rückstand wurde unter verringertem Druck fractionirt und der zwischen 160 bis 190° übergehende Antheil auf das salzsaure Salz der entstandenen Base weiterverarbeitet.

Die neue Base, des Carvylamin, war nach folgender Gleichung entstanden:



Wir haben die Base, die frisch bereitete eine wasserhelle Flüssigkeit von stark aromatischem, basischem Geruch vorstellte, nicht selbst

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1924.

²⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

analysirt, da wir erstens immer nur verhältnismässig geringe Mengen davon erhielten und sie auch die Eigenschaft zeigte, begierig Kohlensäure zu absorbiren. Wir verwandelten sie daher in das salzsaure Carvylamin. Zu dem Zweck wurde das Carvylamin in absolutem Aether gelöst und in diese Lösung vorsichtig trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Sofort schied sich ein schneeweisser, krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt und mehrmals mit absolutem Aether gewaschen wurde. Man muss sich hüten, die Salzsäure zu lange einzuleiten, da sich sonst der Anfangs entstandene Niederschlag wieder löst. Aus dieser Lösung lässt sich das salzsaure Salz nicht wiedergewinnen, vielmehr hinterbleiben nach dem Verdunsten des Aethers nur harzige Substanzen.

Das salzsaure Salz stellt so bereitet ein weisses, krystallinisches Pulver vor, das bei ca. 180° unter Zersetzung schmilzt und sich in Wasser leicht löst. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt erhält man es in feinen, seideglänzenden, drusenförmig angeordneten Nadelchen. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{17}NHCl$.

0.1259 g des Salzes gaben 0.2941 Kohlensäure und 0.1097 Wasser.

0.1352 g gaben 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei einem Barometerstand von 707 mm und einer Temperatur von 13° .

0.109 g geben 0.0791 g Chlorsilber und 0.0035 g Silber.

	Gefunden	Berechnet
C	63.71	64.0 pCt.
H	9.69	9.60 „
N	7.47	7.47 „
Cl	18.99	18.93 „
	<u>99.86</u>	100.00 pCt.

Aus dem salzsauerem Salz haben wir durch Natriumhydroxyd die Base isolirt. Diese giebt mit alkoholischem Kali und Chloroform erwärmt die Pseudocyanürreaction, wodurch sie als primäres Amin charakterisirt ist. Durch Vermischen der ätherischen Lösung mit Benzoylchlorid entstand eine Benzoylverbindung, die durch Umkrystallisiren aus Benzol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 169° erhalten wurde. Als wir die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit einer Lösung von Natriumnitrit erwärmten, schied sich ein Oel von eigenthümlichem Geruche ab, das möglicherweise mit dem von Leuckart¹⁾ durch Reduction des Carvols erhaltenen Carveol, $C_{10}H_{15} \cdot OH$, identisch ist.

Carvol und Chlorwasserstoffgas.

Schon vor vielen Jahren hat Varrentrapp²⁾ beobachtet, dass sich Carvol mit Chlorwasserstoff zu gleichen Molekülen vereinigt. Da,

¹⁾ Diese Berichte XX, 114.

²⁾ Liebig's Handwörterbuch der Chemie, 4, 686.

wie weiter unten mitgetheilt wird, Carvol sich unter dem Einfluss von Chlorwasserstoffgas mit Acetessigester condensirt, so haben wir uns das Hydrochlorcarvol dargestellt und einer neuerlichen Untersuchung unterzogen.

In reines Carvol wurde eine Stunde lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Hierauf wurde das Oel in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung so lange mit Wasser durchgeschüttelt, bis sie nicht mehr Salzsäure an dasselbe abgab. Dann wurde die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und mehrere Tage hindurch im Vacuum stehen gelassen. Es resultirte ein schwach brännlich gefärbtes Oel, das sich beim Destilliren unter Salzsäureabspaltung zersetzte. Wir unterwarfen das Oel der Analyse, die auf die Formel $C_{10}H_{15}ClO$ stimmte.

0.1644 g lieferten 0.1085 g Chlorsilber und 0.0122 g Silber.

Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{15}ClO$
Cl	18.79	19.03 pCt.

Die Anlagerung des Chlorwasserstoffs an das Carvolmolekül erfolgt, wie es uns nachzuweisen gelang, in der Weise, dass nicht etwa die doppelte Bindung des Sauerstoffs in Mitleidenschaft gezogen wird, sondern es wird vielmehr durch Anlagerung von Chlor und Wasserstoff eine der im Carvol enthaltenen doppelten Kohlenstoffbindungen in eine einfache Bindung verwandelt. Als wir nämlich auf die alkoholische Lösung des Hydrochlorcarvols eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natron einwirken liessen, entstand schon nach kurzem Stehen des Gemenges bei gewöhnlicher Temperatur das Hydrochlorcarvoxim, $C_{10}H_{15}Cl:NOH$, dieselbe Verbindung, die schon vor anderthalb Jahren der Eine von uns gemeinschaftlich mit Dr. Zürrer¹⁾ durch Einwirkung von Salzsäuregas auf die methylalkoholische Lösung von Carvoxim erhalten hat. Wir isolirten das Hydrochlorcarvoxim, indem wir die alkoholische Lösung mit Wasser fällten und den Niederschlag erst aus Alkohol, dann aus heissem Ligroin umkrystallisirten. Aus letzterem Lösungsmittel erhielten wir die Verbindung in den charakteristischen über einander geschichteten Tafeln. Der Schmelzpunkt wurde übereinstimmend mit den früheren Angaben bei 132° gefunden. Die Stickstoffbestimmung stimmte, auf die Formel $C_{10}H_{15}Cl:NOH$.

0.2103 g gaben bei einer Temperatur von 19° und dem Barometerstand 732 mm 13.4 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden		Berechnet
N	7.04	6.95 pCt.

Durch diesen Versuch ist die Ketonnatur des Hydrochlorcarvols nachgewiesen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1731.

Der Körper reagirt auch leicht mit Phenylhydrazin. Wird die alkoholische Lösung von Hydrochlorcarvol mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin versetzt, so scheiden sich bald Krystalle aus, die durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt werden. So erhält man weisse, kleine Prismen vom Schmelzpunkt 137° . Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{15} \cdot Cl : N_2H \cdot C_6H_5$.

0.2922 g lieferten 26.4 ccm feuchten Stickstoff bei 723 mm Druck und 14° .

Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{21}ClN_2$
N	10.10	10.13 pCt.

Die Verbindung zersetzt sich beim Stehen an der Luft unter Bräunung.

Carvol und Acetessigester.

Ein Gemenge von Carvol und Acetessigester (gleiche Moleküle) wurde unter Kühlung der Einwirkung von Salzsäuregas unterworfen. Nach ungefähr einer Stunde wurde das Einleiten des Gases unterbrochen und die entstandene, dunkelgefärbte, dickflüssige Masse mehrere Tage lang stehen gelassen, wobei sie immer zähere Consistenz annahm. Dann wurde sie in Wasser gegossen, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung nach dem Trocknen im Vacuum eingedunstet. Der Rückstand war ein Gemenge eines Oels und eines krystallisirten Körpers. Er wurde unter Umrühren mit Ligroin behandelt, wobei das Oel nach und nach in Lösung ging, während die Krystalle zurückblieben. Sie wurden durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, mehrmals mit Ligroin gewaschen und durch zweimaliges Lösen in wenig heissem Benzol und Versetzen der entstandenen Lösung mit Ligroin rein erhalten.

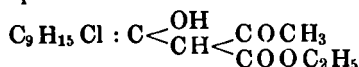
Der Körper bildete weisse, glänzende, harte Prismen, die bei 146° schmolzen. Der Analyse zufolge kam ihm die Formel $C_{16}H_{25}ClO_4$ zu.

0.203 g gaben 0.4502 g Kohlensäure und 0.1484 g Wasser.

0.1707 g lieferten 0.0575 g Chlorsilber und 0.0132 g Silber.

Gefunden		Berechnet
C	60.44	60.66 pCt.
H	8.12	7.89 »
Cl	10.89	11.21 »

Die Verbindung ist demnach durch Addition je eines Moleküls Carvol, Chlorwasserstoff und Acetessigester entstanden. Es wäre möglich, dass zuerst entstandenes Hydrochlorcarvol mit Acetessigester eine Art Aldolcondensation eingegangen wäre, so dass vielleicht die Constitution des Körpers durch die Formel:

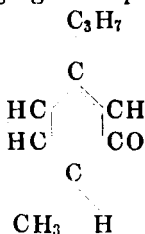


auszudrücken sein würde. Doch könnte man sich die Vereinigung

auch in anderer Weise vorstellen. Mit der Aufklärung dieser Verhältnisse sind wir gegenwärtig beschäftigt, ebenso auch mit der Untersuchung des öligen Reactionsproductes. Auffällig ist es übrigens, dass die Verbindung $C_{16}H_{25}ClO_4$ selbst in der Wärme nicht mit Acetylchlorid zu reagiren vermag, was gegen das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe spricht.

Mit Aceton reagirt Carvol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser, so geht Aceton in Lösung, während Hydrochlorcarvol zurückbleibt, das durch die Ueberführung in Hydrochlorcarvoxim erkannt wurde.

Ich möchte mir erlauben im Anschluss an die vorstehenden Untersuchungen meine Ansichten über die Constitution des Carvols darzulegen. Durch die nahe Beziehung desselben zum Carvacrol, $C_6H_3CH_2^1OHCH_2^2CH_2^4H_7$, folgt, dass es eine Methyl- und eine Normalpropylgruppe in der Parastellung haben muss und dass das Sauerstoffatom sich in benachbarter Stellung zum Methyl befindet. Dieses Sauerstoffatom muss mit beiden Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden sein, wie aus dem von mir untersuchten Verhalten des Carvols gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin hervorgeht¹⁾. Ferner ist noch zu berücksichtigen, dass Carvol optisch activ ist, seine Constitutionsformel muss also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Allen diesen Bedingungen entspricht die folgende Formel:

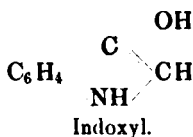
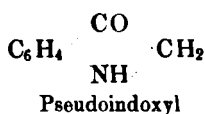
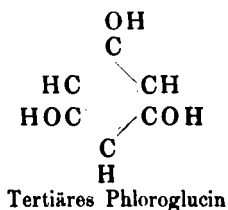
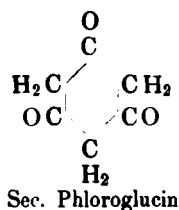
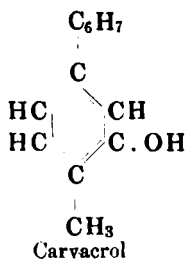
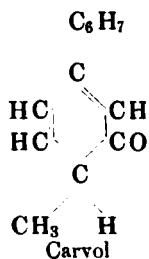


Das Carvol wäre hiernach als Ketodihydrocymol aufzufassen. (Gegen diese Formel scheint zu sprechen, dass es sich nicht, wie bei dem Vorhandensein zweier doppelter Kohlenstoffbindungen zu erwarten wäre, mit zwei Molekülen Chlorwasserstoff vereinigt, sondern nur mit einem einzigen. Aber andererseits ist nachgewiesen, dass sich Hydrochlorcarvoxim, $C_{10}H_{14}.ClNOH$, mit Brom additionell zu verbinden vermag²⁾, es muss dieser Körper trotz dieser Anlagerung von Salzsäure immer noch eine doppelte Bindung enthalten, daher muss man auch im Carvol zwei doppelte Bindungen annehmen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1578.

²⁾ Goldschmidt und Zürrer, diese Berichte XVIII, 2223.

Das Carvol ist die »secundäre Form« des Carvacrols. Es verhält sich zu diesem ebenso, wie das secundäre Phloroglucin zum tertiären¹⁾, oder auch, wie Pseudoindoxyl zu Indoxyl.



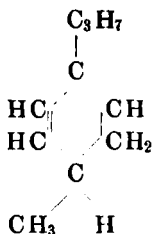
Hier liegt also der besondere Fall vor, dass von einem Phenol sowohl die tertiäre, als auch die secundäre, ketonartige Form für sich existiren kann.

Nachdem die Formel des Carvols festgestellt ist, kann man auch die Formel eines der Terpene, des Limonens, ableiten. Die nahe Beziehung von Limonen und Carvol habe ich schon vor längerer Zeit gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Zürrer nachgewiesen²⁾. Das aus Limonen mittelst Nitrosylchlorid erhaltliche Nitrosylchloridhesperiden von Tilden und Shenstone geht beim Kochen mit Weingeist glatt in Carvoxim über, Carvoxim wiederum spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin ab und liefert Carvol. Man muss daher annehmen, dass sich Carvol vom Limonen durch Ersatz zweier

¹⁾ Baeyer, diese Berichte XVIII, 3458; XIX, 162.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1729, 2220.

Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ableitet, es ist also Keto-limonen. Dann würde aber das Limonen nach der Formel



constituirt sein.

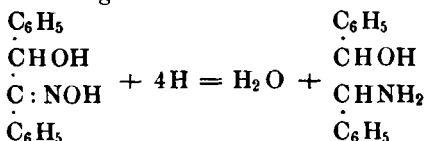
Goldschmidt.

Zürich, Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

103. Heinrich Goldschmidt und Natalie Polonowska: Ueber das Diphenyloxäthylamin.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Wie der Eine von uns kürzlich gezeigt hat¹⁾, lassen sich Acetoxime und Aldoxime durch die Einwirkung von Natriumamalgam und Eisessig auf die alkoholische Lösung in Amine überführen. Wir haben das von Wittenberg und V. Meyer²⁾ beschriebene Benzöinoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ der gleichen Behandlung unterworfen, in der Voraussetzung zu dem Diphenyloxäthylamin zu gelangen. Die Reaction sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



Der Versuch hat in der That ergeben, dass die Reduction des Benzöinoxims in diesem Sinne vor sich geht.

Das Benzöinoxim stellten wir etwas abweichend von dem von Wittenberg und Meyer angegebenen Verfahren in der Weise dar, dass wir 5 g Benzöin mit 20 ccm Weingeist übergossen und hierzu die wässrige Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin und 2.2 g Aetz-

¹⁾ Diese Berichte. XIX, 3232.

²⁾ Diese Berichte XVI, 504.