

Eisessig gelöst. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt es in weissen Nadelchen, die am Licht bald schwach röthlich werden. Diese Lichtempfindlichkeit ist auch wohl der Grund, weshalb der Schmelzpunkt sehr schwer ganz scharf zu erhalten ist. Derselbe lag nach wiederholten Krystallisationen aus verdünntem Eisessig bei 166—167°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$
C	80.84	81.08 pCt.
H	4.73	4.50 »

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 445. Heinrich Goldschmidt und Elias Kisser: Untersuchungen über das Carvol.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Juni.)

In unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir das Hydrochlorcarvol und seine Derivate beschrieben. Es schien uns von Interesse, auch das Hydrobromcarvol,  $C_{10}H_{15}BrO$ , und seine Abkömmlinge kennen zu lernen. Wir hatten nämlich versucht, aus dem Hydrochlorcarvoxim  $C_{10}H_{15}Cl:NOH$ , die Elemente des Chlorwasserstoffs abzuspalten, wobei möglicherweise ein Isomeres des Carvoxims entstehen konnte. Die Versuche führten aber nicht zu dem gewünschten Resultat, da eine solche Abspaltung selbst unter dem Einfluss von alkoholischem Kali nicht gelang. Das Anlagerungsproduct von Bromwasserstoff an Carvoxim konnte vielleicht minder beständig sein. Darum wurde die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Carvol und seine Abkömmlinge untersucht.

#### Hydrobromcarvol.

In Carvol wurde Bromwasserstoffgas so lange eingeleitet, als es noch absorbirt wurde. Die Flüssigkeit, die dunkel und dicklich geworden war, wurde in Wasser gegossen und damit mehrmals gewaschen. Dann wurde sie mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung so lange gewaschen, als sie noch Bromwasserstoff abgab und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunstung des Aethers im Vacuum hinterblieb ein dunkles, schweres Oel von eigenthümlichem,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 486.

von Carvol verschiedenem Geruch. Es war, wie die Analyse ergab, Hydrobromcarvol,  $C_{10}H_{13}BrO$ .

0.1912 g gaben 0.1414 g Bromsilber und 0.0071 g Silber.

	Gefunden	Berechnet
Br	34.21	34.63 pCt.

Demnach hat sich analog wie beim Hydrochlorcarvol 1 Molekül Halogenwasserstoff an 1 Molekül Carvol addirt.

Hydrobromcarvol ist nicht unzersetzt flüchtig, schon bei ca. 50° beginnt es heftig Bromwasserstoff zu entwickeln. Im feuchten Zustand zersetzt es sich in kurzer Zeit unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Verharzung. Es unterscheidet sich hierdurch von dem weit beständigeren Hydrochlorcarvol.

Hydrobromcarvoxim wurde von uns zuerst durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine methyllalkoholische Lösung von Carvoxim erhalten. Beim Eingiessen der mit Bromwasserstoff gesättigten Lösung in Wasser fiel ein weisser, voluminöser Niederschlag aus. Aus heissem Ligroin krystallisirte die neue Verbindung in farblosen, glänzenden Prismen, aus heissem Alkohol in schönen Nadelbüscheln. Der Schmelzpunkt lag bei 116°. Der Körper war Hydrobromcarvoxim,  $C_{10}H_{13}Br:NOH$ .

0.1358 g gaben 0.0891 g Bromsilber und 0.008 g Silber.

0.1264 g gaben 0.0833 g Bromsilber und 0.0069 g Silber.

0.1733 g gaben bei 18° und 712 mm Druck 9.2 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet
Br	32.34	32.05	32.52 pCt.
N	5.72	—	5.69 „

Auch aus Hydrobromcarvol lässt sich das Hydrobromcarvoxim erhalten und zwar durch Einwirkung der berechneten Menge freien Hydroxylamins. Wird aber ein Ueberschuss an Hydroxylamin angewendet, so verläuft die Reaction anders, wie wir weiter unten mittheilen werden.

Das Hydrobromcarvoxim löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Es ist nicht sehr beständig. Bei längerem Stehen färbt es sich dunkel und zerfliesst endlich zu einer klebrigen Masse.

Die Phenylhydrazinverbindung des Hydrobromcarvols entsteht sehr leicht bei Vereinigung der alkoholischen Lösungen von Hydrobromcarvol und Phenylhydrazin. Hierbei ist es, wie es sich ergeben hat, gleichgültig, ob das Phenylhydrazin im Ueberschuss vorhanden ist. Stets schied sich nach kurzer Zeit aus der Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol

wurden gelbliche feine Nadelchen vom Schmelzpunkt  $119^{\circ}$  erhalten. Der Körper besass die Formel  $C_{10}H_{15}Br : N_2H \cdot C_6H_5$ .

0.1505 g gaben 12.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $20^{\circ}$  und 719 mm Druck.

0.098 g gaben 8.1 ccm feuchten Stickstoff bei  $19^{\circ}$  und 716 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
N	9.13	8.89	8.72 pCt.

Die Verbindung ist sehr zersetzlich.

#### Isocarvoxim, $C_{10}H_{14} : NOH$ .

Wie oben erwähnt, bildet sich bei der Einwirkung von überschüssigem freiem Hydroxylamin auf Hydrobromcarvol nicht Hydrobromcarvoxim, sondern eine andere Verbindung. Als 4 g Hydrobromcarvol in alkoholischer Lösung mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.8 g Aetznatron versetzt wurden, schieden nach mehrstündigem Stehen aus der Flüssigkeit lange, dünne, weisse Nadeln aus, die in ihrem Aussehen vom Hydrobromcarvoxim durchaus verschieden waren. Diese wurden abfiltrirt und aus Ligroin umkrystallisirt. So wurden Nadeln vom Schmelzpunkt  $142-143^{\circ}$  erhalten. Die neue Verbindung, die in kaltem Alkohol sehr wenig löslich ist, erwies sich bei der Analyse als bromfrei. Sie besass dieselbe empirische Zusammensetzung wie Carvoxim und wurde daher als Isocarvoxim bezeichnet.

0.1585 g gaben 0.4217 g Kohlensäure und 0.1314 g Wasser.

0.1655 g gaben bei  $19^{\circ}$  und 722 mm Druck 12.8 ccm feuchten Stickstoff.

0.1079 g gaben bei  $20^{\circ}$  und 717 mm Druck 8.5 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{15}NO$
C	72.56	—	72.73 pCt.
H	9.21	—	9.09 „
N	8.44	8.49	8.48 „

Das Isocarvoxim ist wie Carvoxim in Säuren und in Alkalien löslich. Der basische Character ist indessen stärker ausgeprägt, indem es schon von sehr verdünnten Säuren gelöst wird.

Die Entstehung des Körpers aus Hydrobromcarvol ist so zu erklären, dass sich zuerst Hydrobromcarvoxim bildet, das durch den Ueberschuss an Hydroxylamin Bromwasserstoff abspaltet. Dies geht aus folgendem Versuch hervor. Hydrobromcarvoxim, aus Carvoxim mittelst Bromwasserstoff bereitet, wurde in alkoholischer Lösung in der Kälte der Einwirkung von überschüssigem freiem Hydroxylamin überlassen. Nach einigen Stunden hatten sich die charakteristischen Krystalle von Isocarvoxim ausgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren am Schmelzpunkt  $142^{\circ}$  besaßen. Die Analyse bewies, dass wirklich der Körper  $C_{10}H_{15}NO$  vorlag.

0.1841 g gaben 13.8 ccm feuchten Stickstoff bei 721 mm Druck und  $20^{\circ}$ .

	Gefunden	Berechnet
N	8.12	8.48 pCt.

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus Hydrobromcarvoxim erfolgt nicht nur mittelst Hydroxylamin, sondern auch durch alkoholisches Kali. Die Lösung von Hydrobromcarvoxim in Alkohol wurde mit alkoholischem Kali versetzt einige Zeit stehen gelassen. Dann wurde sie in Wasser gegossen und mit verdünnter Salzsäure neutralisirt. Der sich ausscheidende krystallinische Niederschlag erwies sich bromfrei und zeigte die Eigenschaften des Isocarvoxims.

Neben Isocarvoxim entsteht bei diesen Processen auch noch eine kleine Menge Carvoxim. Wir konnten dasselbe aus den Mutterlaugen isoliren und durch den Schmelzpunkt und die charakteristischen Krystallform agnosciren.

Wir versuchten vom Isocarvoxim verschiedene Derivate darzustellen. Ein weisses Natriumsalz fällt aus der mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzten alkoholischen Lösung auf Zusatz von viel Aether.

Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff vermögen sich nicht an Isocarvoxim anzulagern, wie dies beim Carvoxim der Fall ist.

Das Benzoylisocarvoxim,  $C_{10}H_{14} : NO . C_7H_5O$  bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die ätherische Lösung von Isocarvoxim. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde die zurückbleibende Masse mit verdünnter Natronlauge gewaschen und erst aus Aether, dann zweimal aus Benzol umkrystallisirt. So wurden sternförmig gruppirte, weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt  $112^{\circ}$  erhalten, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind.

0.1612 g gaben 7.8 ccm feuchten Stickstoff bei 720 mm Druck und  $20^{\circ}$ .

	Gefunden	Berechnet
N	5.23	5.20 pCt.

Da das Hydrobromcarvoxim so leicht Bromwasserstoff abspaltet, und in Isocarvoxim übergeht, so schien es auch möglich, auf ähnliche Weise aus dem Phenylhydrazinderivat des Hydrobromcarvoxols zu einer Verbindung  $C_{10}H_{14} : N_2H . C_6H_5$  zu gelangen, die mit der Phenylhydrazinverbindung des Carvoxols isomer wäre. Indess gaben diese Versuche nicht das gewünschte Resultat. Weder freies Hydroxylamin, noch überschüssiges Phenylhydrazin, noch auch alkoholisches Kali bewirkten Bromwasserstoffabspaltung.

Versuche zur Bildung von Isocarvol aus Hydrobromcarvol.

Da, wie schon oben mitgetheilt, das Hydrobromcarvol sich leicht unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt, so lag der Gedanke nahe, dass sich aus dieser Verbindung durch Entziehung von Bromwasserstoff das dem Isocarvoxim zu Grunde liegende Keton, das »Isocarvol«, werde erhalten lassen. Wir haben daher eine Reihe von

Versuchen in dieser Richtung angestellt, doch ohne das gewünschte Resultat zu erreichen. Stets waren die Endproducte Carvol und das ihm isomere Carvacrol.

Zunächst destillirten wir Hydrobromcarvol. Es entwich reichlich Bromwasserstoff. Nach dreimaliger Destillation entwickelte die Flüssigkeit kein Bromwasserstoffgas mehr. Sie zeigte sich zum Theil in Kalilauge löslich. Der unlösliche Theil zeigte alle Eigenschaften des Carvola, der lösliche, durch Säuren wieder abgeschieden, erwies sich als Carvacrol.

Weiter wandten wir zur Abspaltung von Bromwasserstoff jene Methode an, die Wallach<sup>1)</sup> zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Pinenhydrochlorid empfiehlt. Hydrobromcarvol (1 Theil) wurde mit entwässertem Natriumacetat (1 Theil) und Eisessig (2 Theile) einige Stunden erhitzt. Dann wurde mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat bestand wiederum aus einem in Alkali löslichen Theil, Carvacrol, und einem unlöslichen Theil, Carvol. Letzteres wurde durch Ueberführung in das Oxim und die Phenylhydrazinverbindung als solches festgestellt.

Endlich versuchten wir noch die Einwirkung von alkoholischem Kali in der Kälte. Dieses reagirt momentan unter Ausscheidung von Bromkalium. Wird die Mischung von alkoholischem Kali und Hydrobromcarvol in Wasser gegossen, so scheidet sich ein Oel ab, das durch den Geruch und alle Reactionen als Carvol erkannt wurde. Aus der wässerigen Flüssigkeit schieden sich auf Zusatz einer Säure reichliche Mengen von Carvacrol ab. Dieses besass den Siedepunkt 232—233° (uncorr.).

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Isocarvoxim.

Nachdem alle Versuche, aus Hydrobromcarvol Isocarvol zu isoliren fehlgeschlagen waren, blieb noch der Weg übrig, Isocarvoxim durch Kochen mit verdünnten Säuren in Hydroxylamin und ein Keton zu spalten. Carvoxim giebt, wie Zürrer<sup>2)</sup> gezeigt hat, bei solcher Behandlung glatt Hydroxylamin und Carvol. Wir übergossen Isocarvoxim in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure und destillirten die Mischung mit Wasserdampf. Mit den Wasserdämpfen ging ein Oel über. Dieses erwies sich in Alkalien löslich, zeigte den Siedepunkt 232° und war demnach Carvacrol. Seine Menge entsprach aber durchaus nicht der Menge des angewandten Isocarvoxims. Die im Kolben zurückgebliebene saure, klare Flüssigkeit erwies sich als

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 239, 6.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1713.

hydroxylaminhaltig, da sie Fehling'sche Lösung sofort reducirt. Um das Hydroxylamin ganz sicher nachzuweisen, wurde alkalisch gemacht, wobei sich ein weisser, flockiger Niederschlag ausschied, der durch Extraction mit Aether entfernt wurde. Dann wurde zu der Flüssigkeit etwas Oenanthol zugefügt und die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen. Sodann wurde nicht gelöstes Oenanthol mittelst Aether entfernt, die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und neuerdings mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten glänzende Blättchen vom Aussehen und den Eigenschaften des Oenanthoxims,  $C_7H_{14}:NOH$ . Damit war die Entstehung von Hydroxylamin sicher nachgewiesen. Das Isocarvoxim zerfällt demnach zum Theil in Hydroxylamin und Carvacrol. An Stelle des erwarteten Ketons erhält man das isomere Phenol.

Der oben erwähnte weisse Körper, der sich beim Versetzen des Rückstandes der Destillation mit Alkali abschied, wurde nach dem Verdunsten des Aethers, mit dem er der Flüssigkeit entzogen worden war, in grossen glänzenden Blättchen erhalten, die aber noch mit etwas eines rothvioletten Farbstoffs verunreinigt waren. Dieser kann durch Waschen mit einer Mischung von Ligroin und wenig Benzol entfernt werden. Die Verbindung hinterbleibt in farblosen, dünnen, grossen Blättchen von Glasglanz. Sie schmilzt glatt bei  $94^{\circ}$  und besitzt einen an Indol erinnernden Geruch. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in heissem löst sie sich etwas und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden durchsichtigen Prismen. Der Körper zeigt ausgesprochen basischen Charakter.

Die Analyse ergab das merkwürdige Resultat, dass auch diese Verbindung ein Isomeres des Carvoxims ist.

0.2017 g gaben 0.5403 g Kohlensäure und 0.1734 g Wasser.

0.1121 g gaben 8.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $25^{\circ}$  und 726 mm Druck.

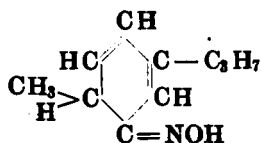
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{15}NO$
C	73.03	72.73 pCt.
H	9.51	9.09 „
N	8.82	8.48 „

Die Base giebt beim Eindunsten der salzsauren Lösung ein krystallisirtes salzsaures Salz. Aus diesem lässt sich ein leicht zersetzliches Platindoppelsalz darstellen. Die Verbindung zeigt die Carylaminreaction nicht, scheint auch mit salpêtriger Säure nicht zu reagiren. Eine genauere Untersuchung derselben ist im Gang.

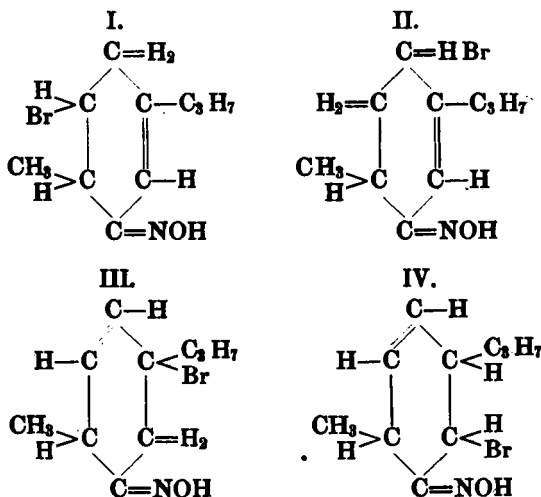
#### Constitution des Isocarvoxims.

Das Isocarvoxim entsteht aus Hydrobromcarvoxim durch Abspaltung von Bromwasserstoff, und zwar muss diese Abspaltung in einer anderer Weise erfolgen, als die Anlagerung von Bromwasserstoff an Carvoxim erfolgt, da ja sonst Carvoxim selbst, nicht ein Iso-

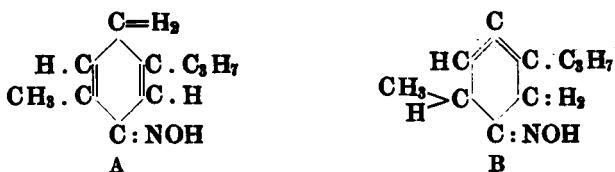
meres, das Abspaltungsproduct sein müsste. Gehen wir von der in unserer ersten Mittheilung entwickelten Formel des Carvoxims,



aus, so haben wir zunächst für das Hydrobromcarvoxim die Auswahl unter vier Formeln, je nachdem, wie die Anlagerung von Bromwasserstoff erfolgt ist:



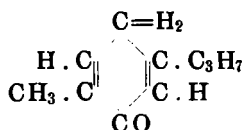
Macht man die sehr wahrscheinliche Voraussetzung, dass bei der Bromwasserstoffabspaltung das Brom sich stets mit einem in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffatom vereinigt, so ergibt sich sofort, dass weder die Formel II, noch die Formel IV dem Hydrobromcarvoxim zukommen kann. Denn derartige Verbindungen könnten nur wieder das Ausgangsproduct, Carvoxim, liefern. Es bleiben daher nur die Formeln I und III übrig. Unter Annahme ersterer Formel würde sich für das Isocarvoxim die Formel A, unter Annahme der Formel III die Formel B ergeben:



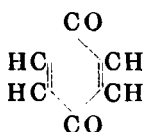
Die Formel B ist an und für sich sehr unwahrscheinlich. Auch wäre von einem derartigen Körper zu erwarten, dass er sehr additions-

fähig wäre, Isocarvoxim kann sich aber mit Halogenwasserstoffen nicht vereinigen. Daher bleibt für diese Verbindung nur die Formel A übrig.

Das Isocarvol, von dem sich das Isocarvoxim ableitet, besitzt dann die Formel:



Es scheint als solches nicht existenzfähig zu sein, da sich, wie oben gezeigt ist, immer, wo seine Entstehung zu erwarten wäre, das isomere Carvacrol bildet. Hervorzuheben wäre noch, dass in ihm dieselbe Vertheilung der doppelten Bedingungen enthalten ist, wie im Chinon



und seinen Derivaten (Chinonoxime, Chinonchlorimide). Durch unsere Ueberführung von Carvoxim in Isocarvoxim ist gezeigt, wie die Aenderung der doppelten Bindungen (Desmotropie<sup>1)</sup>) beim Uebergang von Benzolderivaten in Chinonderivate vor sich gehen könnte.

Was endlich das basische Isomere des Carvoxims vom Schmelzpunkt 94° anbelangt, so erinnert seine Bildung an die von Beckmann<sup>2)</sup> beobachtete Ueberführung von Acetoximen in isomere Körper, wie z. B. von Benzophenoxim in Benzanilid. Versucht man die Entstehung der Base aus Isocarvoxim in ähnlicher Weise zu erklären, wie dies Beckmann thut, so kommt man zu einer Formel, in der ein sieben-gliedriger Ring, aus sechs Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom bestehend, enthalten ist. Ob dies richtig, soll die nähere Untersuchung der Base ergeben.

Noch sei hier mitgetheilt, dass Carvoxim mittelst concentrirter Schwefelsäure ein basisches Product, das aber sehr zersetzlich ist, liefert.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

<sup>1)</sup> V. Meyer, diese Berichte XX, 1732.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 988; XX, 1507.