

400. Heinrich Goldschmidt: Zur Kenntniss des Carvols.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. August.)

Ich habe meine Arbeiten über das Carvol¹⁾, die ich vor mehreren Jahren unterbrochen hatte, wieder aufgenommen und Hrn. stud. Gustav Weiss veranlasst, eine Untersuchung über einige Derivate dieses Körpers auszuführen. Ich möchte mir erlauben, im Folgenden einen kurzen Bericht über die hauptsächlichsten, von ihm erhaltenen Resultate mitzutheilen. Hr. Weiss wird später ausführlicher über seine Untersuchungen referiren.

Goldschmidt und Kissler haben die Reduction des Carvoxims mit Natriumamalgam und Essigsäure studirt und hierbei eine Base $C_{10}H_{17}N$, das Carvylamin, erhalten. Leuckart²⁾ hat ziemlich gleichzeitig aus Carvol mittels Ammoniumformiat eine Base gewonnen, die er für identisch mit Carvylamin ansah. Später hat Wallach³⁾ die Leuckart'sche Base eingehender untersucht und gefunden, dass sie ein Bihydrocarvylamin, $C_{10}H_{19}N$, ist. Er hat ferner Carvoxim mit Natrium und Alkohol reducirt und hierbei gleichfalls das Dihydrocarvylamin erhalten. Er nahm daraufhin an, die mittels Natriumamalgam und Essigsäure gewonnene Base sei gleichfalls Bihydrocarvylamin gewesen.

Eine neuerliche Untersuchung der Reduction des γ -Carvoxims in schwach saurer Lösung hat indessen die Richtigkeit der Angaben von Goldschmidt und Kissler bestätigt. Es erwies sich übrigens als praktischer, statt mit Natriumamalgam mit Zinkstaub zu reduciren. Man erwärmt eine alkoholische Lösung des Oxims mit Zinkstaub und etwas Essigsäure auf dem Wasserbade. Wenn kein Oxim mehr nachweisbar ist, verdünnt man mit Wasser, säuert mit Salzsäure an und entfernt die reichlich entstandenen nicht basischen Producte (hauptsächlich Carvol) durch Extraction mit Aether. Dann wird stark alkalisch gemacht, neuerdings mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt. Bei 10 mm Druck destillierte die ganze Masse, so weit sie flüchtig war, bei 98—99°. Das Destillat war eine wasserhelle Flüssigkeit von stark basischem Geruch. An der Luft zog es energisch Kohlensäure an und erstarrte zu einem Carbonat. Die Ausbeute betrug nicht ganz 20 pCt. der theoretischen. Der Rückstand war eine nichtflüssige, harzige Masse. Trotz des constanten

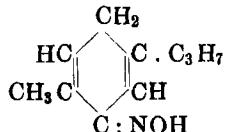
¹⁾ Goldschmidt, diese Berichte 17, 1578; Goldschmidt und Zürrer, diese Berichte 18, 1729, 2220; Goldschmidt und Kissler, diese Berichte 20, 486, 2071.

²⁾ Diese Berichte 20, 113.

³⁾ Diese Berichte 24, 3984; Ann. d. Chem. 275, 119.

Siedepunktes war die so gewonnene Base nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von zwei Isomeren. Als sie nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren benzoyliert wurde, entstand ein unscharf schmelzendes Product, aus dem durch häufiges Umkristallisiren aus Benzol oder Holzgeist der schwerer lösliche Bestandtheil in Form von langen, dünnen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 168—169° gewonnen wurde. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_{16}$ (COC_6H_5)N. Diese Verbindung haben schon Goldschmidt und Kissir in Händen gehabt. Die ihr zu Grunde liegende Base sei α -Carvylamin genannt. Der ihr entsprechende α -Carvylphenylharnstoff, $CO< \begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH \cdot C_{10}H_{15} \end{matrix}$, konnte nicht ganz frei von dem Isomeren erhalten werden. Es krystallisierte undeutlich und schmolz unscharf zwischen 187 und 191°. Die Analyse stimmte auf obige Formel. Die zweite Base, β -Carvylamin, liess sich leicht rein erhalten, da ihr Nitrat weit schwerer in Wasser löslich war, als das des α -Carvylamins. Ihre Benzoylverbindung bildet längliche, durchsichtige, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 103°. Die Analyse stimmte gleichfalls auf die Formel $C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot COC_6H_5$. Der β -Carvylphenylharnstoff krystallisiert in kleinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 138°. Auch diese Verbindung wurde analysirt. Es kann demnach kein Zweifel bestehen, dass dies Carvylamin wirklich existirt und zwar in zwei Modificationen. Wird Carvoxim mit dem weit stärkeren Reductionsmittel Natrium und Alkohol behandelt, so geht eben die Reduction weiter und es bildet sich Bi-hydrocarvylamin. Was die Ursache der Isomerie der beiden Carvylamine anbelangt, so ist hier wohl am wahrscheinlichsten geometrische Isomerie anzunehmen. Bei der Reduction der Oximidogruppe bildet sich der Complex $CH \cdot NH_2$. Im Carvol ist ferner der Complex $CH \cdot CH_3$ enthalten. Je nachdem, ob die Amidogruppe und die Methylgruppe auf einer Seite der Ringebene sich befinden oder auf entgegengesetzten Seiten, müssen zwei verschiedene Körper resultiren. Die eine Base wäre als cis-Carvylamin, die andere als cis-trans-Carvylamin zu bezeichnen. Welcher der beiden Basen die eine, welcher die andere Configuration zukommt, ist noch nicht sicher. Vielleicht ist das α -Carvylamin mit den höher schmelzenden Derivaten die cis-trans-Base.

Auch das Isocarvoxim (Schmp. 143—144°), für welches Goldschmidt und Kissir die Formel



vorschlugen, wurde näher untersucht. Die Molekulargewichtsbestim-

mung, nach der Siedemethode mit Aether als Lösungsmittel ausgeführt, gab ein auf die Formel $C_{10}H_{15}NO$ stimmendes Resultat. Das Isocarvoxim erwies sich als optisch inaktiv, was mit obiger Constitutionsformel im Einklang steht. Die schon früher beschriebene Spaltung des Körpers durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde wiederholt und hierbei die von Goldschmidt und Kissler angegebenen Reactionsproducte, Hydroxylamin, Carvaerol¹⁾ und ein basisches Isomeres vom Schmelzpunkt 94° , für welches ich den Namen Carvolin vorschlage, aufgefunden. Das Carvolin ist trotz des ähnlichen Schmelzpunktes vom inaktiven Carvoxim total verschieden. Es ist überhaupt kein Oxim, sondern eine ausgesprochene Base und zwar wahrscheinlich eine secundäre.

Die Reduction des Isocarvoxims lässt sich durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf die alkoholische Lösung in der Wärme leicht bewirken. Das Hauptproduct der Reduction ist ein Amidocymol u. z. Carvacrylamin, $C_6H_3NH_2CH_3C_3H_7$, was mit der obigen Formel des Isocarvoxims in gutem Einklang steht. Die Identificirung des Carvacrylamins erfolgte ausser durch die Analysen in der Weise, dass der Körper aus Carvacrol und Zinkchlorid-Ammoniak nach den Angaben von Racheł Lloyd²⁾ dargestellt und mit dem Reductionsproduct des Isocarvoxims verglichen wurde. Das salzaure Salz aus beiden Präparaten schmolz bei 207° , der Carvacrylphenylharnstoff bei $199-200^{\circ}$, der Dicarvacrylharnstoff bei 229° . Der Schmelzpunkt des Acetylcarvacrylamins ist von R. Lloyd zu 115° angegeben. Dies ist ein Irrthum, denn sowohl das aus der Isocarvoximbasis, wie das aus synthetischem Carvacrylamin bereitete Acetylderivat schmolz bei 71° . Die Ausbeute an Carvacrylamin betrug 44 pCt. der theoretischen. Ob noch eine zweite hydrierte Base neben der aromatischen entsteht, konnte bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Reducirt man Isocarvoxim in Eisessiglösung mit Zinkstaub, so bildet sich neben Carvacrylamin in reichlicher Menge Carvolin. Letzteres ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Product einer Beckmann'schen Umlagerung. Man hat hier wieder ein Beispiel dafür, dass die Beckmann'sche Umlagerung bei der Reduction von Oximen als Nebenreaction verläuft, wie dies bei der Reduction der Homologen des Benzophenoxims nachgewiesen wurde³⁾.

¹⁾ Um kleine Mengen von Carvacrol zu agnosciren, eignet sich seine Verbindung mit Phenylcyanat, $C_{10}H_{13}O \cdot CONHC_6H_5$, sehr gut. Dieselbe bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, längliche, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt $134-135^{\circ}$. Das Cyanat reagirt besonders leicht mit Carvacrol, wenn man die Mischung mit etwas Aluminiumchlorid erwärmt.

²⁾ Diese Berichte 20, 1262.

³⁾ Goldschmidt und Stöcker, diese Berichte 25, 2797.

Wird Isocarvoxim mit Natrium und Alkohol reducirt, so entsteht neben Carvacrylamin und Carvolin noch eine hydrirte Base. Die Untersuchung derselben ist noch nicht abgeschlossen.

Noch möchte ich bemerken, dass das Carvoxim nach Versuchen des Hrn. stud. Stephan Freund auch in einer flüssigen Modification vorkommt. Hier liegt wohl ein Fall von Stickstoffisomerie vor. Darüber sollen im nächsten Semester neue Versuche angestellt werden.¹⁾

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

**401. Heinrich Goldschmidt und W. H. van Rietschoten:
Ueber das Verhalten aromatischer Aldoxime gegen Isocyanate.**

(Eingegangen am 9. August.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der isomeren Furfuraldoxime haben H. Goldschmidt und E. Zanolli²⁾ beobachtet, dass sich diese Körper gegen Phenylisocyanat einerseits, gegen seine Homologen anderseits nicht in ganz gleicher Weise verhalten. Während Furfursynaldoxim und Furfurantialdoxim mit Phenylisocyanat zwei von einander durchaus verschiedene Additionsproducte liefern, das Synaldoxim ein gelbes, bei 72° schmelzendes, das Antialdoxim ein weisses vom Schmelzpunkt 138°, aus denen bei der Spaltung mit Alkalien wieder das ursprüngliche Aldoxim regenerirt werden kann, geben beide Furfuraldoxime mit *p*-Tolylcyanat und *o*-Tolylcyanat identische Additionsproducte. Sowohl aus Furfursynaldoxim, wie aus dem Antialdoxim erhält man mit *p*-Tolylcyanat einen 79—80° unter Zersetzung schmelzenden Körper, aus dem bei der Spaltung mit Alkalien Furfursynaldoxim erhalten wird. *o*-Tolylcyanat giebt mit beiden Aldoximen ein bei 50° schmelzendes, gelbes Additionsproduct, das ein Derivat des Synaldoxims ist. Nach neueren Versuchen verhält sich auch das *m*-Tolylcyanat nicht anders. Aehnliche Erscheinungen wurden auch beim Studium der isomeren Thiophenaldoxime wahrgenommen. Thiophensynaldoxim und Thiophenantialdoxim geben mit Phenylcyanat von einander verschiedene Additionsproducte. Mit *o*-Tolylcyanat hingegen entsteht aus beiden ein bei 66° schmelzender, gelber Körper, der sich vom Synaldoxim ableitet. Demnach kommt den Antiald-

¹⁾ Wie ich von Herrn Prof. Wallach nach Abfassung dieser vorläufigen Mittheilung erfuhr, hat auch er die flüssige Modification des Carvoxims beobachtet. Auch er ist der Ansicht, dass in dem festen und dem flüssigen Carvoxim ein Paar stereoisomerer Ketoxime vorliege.

²⁾ Diese Berichte 25, 2573.