

ganz oberflächliche Schmelzwirkung. Die spätere Untersuchung ergab, dass das Wolfram an der Oberfläche Kohlenstoff aufgenommen hatte; eigenthümlicher Weise konnte der 0.5 pCt. betragende Aluminiumgehalt nach der Behandlung im Moissan'schen Ofen nicht mehr nachgewiesen werden. Bei der Behandlung im elektrischen Ofen war es fast unmöglich, den Flammenbogen auch nur kurze Zeit auf das Wolfram gerichtet zu erhalten. Stets wählte der Strom den längeren Weg von der Elektrode nach den Wandungen des Tiegels unter Vermeidung des kürzeren Weges durch den Wolframregulus; vermuthlich hängt diese Erscheinung mit der schlechten Leitfähigkeit des Wolframs zusammen.

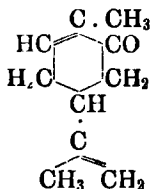
Die von A. Borchers vorgeschlagene Methode, mit Hülfe flüssiger Luft hohe Temperaturen zu erreichen, wird demnächst bei der Herstellung des Wolframs durch Anrühren des Reaktionsgemisches von Wolframsäure-Aluminium mit flüssiger Luft zur Anwendung kommen und soll über die Erfolge dieser Versuche, sowie über die im Gange befindlichen Untersuchungen über das Molybdän und Uran später berichtet werden.

Anorganisches Laborat. der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

294. August Klages: Umlagerungen in der Reihe des Carvons.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Im Carvon



nimmt man allgemein die Existenz zweier Aethylenbindungen an, deren eine sich im Kern befindet, während die andere die Stellung 8.9 der Seitenkette inne hat.

Isomer mit dem Carvon ist das Carvacrol, das aus diesem leicht erhalten werden kann. Trotzdem erscheint die Umlagerung, wenn man die Formel des Carvons in Betracht zieht, als ein recht complicirter Vorgang, denn sie hat die Wanderung der doppelten Bindung der Seitenkette in den Kern zur Voraussetzung.

Die Umlagerung von Carvon in Carvacrol erfolgt leicht beim Behandeln von Carvon mit Phosphorsäure oder nach Reychler¹⁾ durch Behandeln des Hydrochlorcarvons mit Eisessig und etwas Chlorzink.

Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt, zu prüfen, in welcher Weise diese Wanderung in den Kern erfolgt, ob dies etwa über die 4.8-Bindung geschieht, und ob es nicht möglich sei, Zwischenproducte aufzufinden, welche die 4.8-Bindung enthielten.

Diese Bindung ist nach Baeyer charakterisirt durch die Addition von salpetriger Säure, die mit derartigen Verbindungen blau gefärbte Nitrosate²⁾ bildet. Weiterhin hat Wallach gezeigt, dass sie — im Pulegon z. B. — durch Kochen mit Ameisensäure unter Bildung von Aceton aufgespalten werden kann.

Kocht man Carvon mit Ameisensäure unter Rückfluss, so bildet sich ohne Weiteres durch Umlagerung desselben Carvacrol. Ein Zwischenproduct, oder Aceton, auf das gefahndet wurde, konnte bei der Reaction nicht nachgewiesen werden.

Umlagerung von Carvon in Carvacrol.

50 g Carvon wurden mit dem gleichen Gewichte Ameisensäure, $D = 1.2$, 8 Stunden unter Rückfluss gekocht und darauf die Ameisensäure abdestillirt. Das rückständige Oel wurde in einen Fractionirkolben gebracht und destillirt. Es siedete von $236-240^{\circ}$ und bestand aus fast reinem Carvacrol, dem eine ganz kleine Menge eines in Alkali unlöslichen Oeles anhaftete. Dieses indifferente Oel erwies sich als eine Verunreinigung, die in dem angewandten Carvon vorhanden war.

Das erhaltene Carvacrol war in concentrirtem Alkali klar löslich; dagegen trat auf Zusatz von viel Wasser eine schwache Trübung ein. Die verdünnte alkalische Lösung wurde daher durch ein genässtes Filter geklärt und nach dem Ansäuern das Carvacrol mit Wasserdampf abdestillirt. Auf diese Weise wurde ganz reines Carvacrol erhalten, das einen Siedepunkt von $239-240^{\circ}$ bei 760 mm zeigte und das spec. Gewicht 0.981 bei 15° , 0.978 bei 18° besass. Die Ausbeute ist bei der Verwendung von reinem Carvon eine quantitative.

Das erhaltene Carvacrol war in Alkali in jedem Verhältniss klar löslich, zeigte die charakteristische Grünfärbung mit Eisenchlorid und lieferte mit Leichtigkeit das Triphosphat vom Schmp. $70-71^{\circ}$.

Ich möchte nicht verfehlen, hier auf die interessante Thatsache hinzuweisen, dass sowohl Carvacrol als auch das isomere Thymol aus stark alkalischer Lösung durch Wasserdampf abdestillirt werden können, eine Eigenschaft, die andere Phenole nicht

¹⁾ D. R.-P. 64, 426. Diese Berichte 25, R. 208.

²⁾ Diese Berichte 27, 446.

zeigen. Es war daher auch nicht möglich, die trübe alkalische Lösung des Carvacrols durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigen.

Ebenso konnte die Lösung nicht durch Ausäthern gereinigt werden, da das Carvacrol nach Jahns¹⁾ auch einer alkalischen Lösung durch Ausäthern völlig entzogen werden kann.

Besonders charakteristisch ist für das Carvacrol die Bildung von

Nitrosocarvacrol.

1 Theil Carvacrol wurde in der 4-fachen Menge bei 0° gesättigter, alkoholischer Salzsäure gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und alsdann eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit tropfenweise hinzugefügt. Nach einigen Minuten erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Brei der Nitrosoverbindung. Das Product wurde mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle wurden mit Ligroin, in welchem sie schwer löslich sind, gewaschen. Sie bilden gelbliche Nadeln vom Schmp. 153°.

Die Bildung von Nitrosocarvacrol erfolgt auf die Weise leicht und sicher.

Wallach²⁾ hat dasselbe auf complicirterem Wege, mittels Amylnitrit und Natriumalkoholat, aus Carvacrol erhalten.

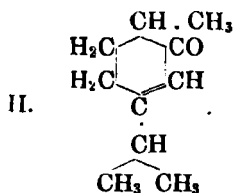
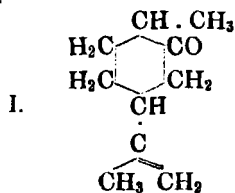
Nitrosothymol.

In derselben Weise lässt sich Thymol nitrosiren.

10 g Thymol wurden in 30 g bei 0° gesättigter, alkoholischer Salzsäure gelöst und eine concentrirte Lösung von 5 g Natriumnitrit in Wasser unter Eiskühlung hinzugesetzt. Es scheidet sich alsbald ein dicker Brei von Nitrosothymol aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser vollkommen rein ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 161—162°. Die Ausbeute ist eine ganz vorzügliche.

Aehnlich wie beim Carvon liegen die Verhältnisse beim Dihydrocarvon (I).

Auch in diesem Keton befindet sich die doppelte Bindung in der Seitenkette.



Behandelt man das Keton mit Schwefelsäure und giesst die Lösung auf Eis, so lagert es sich in das isomere Carvenon (II) um, ein

¹⁾ Diese Berichte 15, 816.

²⁾ Diese Berichte 25, 1663.

Keton, das nach den Untersuchungen von Tiemann und Semmler¹⁾ die doppelte Bindung nunmehr im Kern enthält.

Die gleiche Umlagerung erfolgt glatt beim Kochen mit Ameisensäure. Eine Abspaltung von Aceton oder ein Zwischenproduct trat bei dieser Reaction ebenfalls nicht auf.

Umlagerung von Dihydrocarvon in Carvenon.

Gleiche Theile Dihydrocarvon und wasserfreier Ameisensäure wurden 3–4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde die Ameisensäure abdestillirt, das rückständige Oel mit Soda gewaschen und destillirt. Es zeigte einen Sdp. von 232°.

Das spec. Gewicht betrug 0.923 bei 18°. Mit Bisulfit verband sich das Keton nicht. Mit Semicarbazid gab es die beiden für Carvenon charakteristischen Semicarbazone, ein schwer lösliches vom Schmp. 202° und ein leicht lösliches vom Schmp. 154°. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol entstand Tetrahydrocarveol, dessen Phenylurethan den richtigen Schmp. 76° zeigte.

Das Dihydrocarvon war also quantitativ in Carvenon übergegangen. Aus 50 g Dihydrocarvon wurden 42 g reines Carvenon erhalten.

Durch diese leichte und bequeme Art der Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon wird die Darstellung des Carvo-menthons wesentlich vereinfacht. Man wird es jetzt mit Vortheil auf diesem Wege bereiten.

Tiemann und Semmler²⁾ gewannen das Carvenon nach der von Baeyer gegebenen Methode durch Behandeln von Dihydrocarvon mit Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Eiswasser.

Sie stellten durch Aufspaltung des Ringes fest, dass im Carvenon eine Kernbindung vorhanden, und dass ihm die oben gegebene Constitutionsformel zukommt.

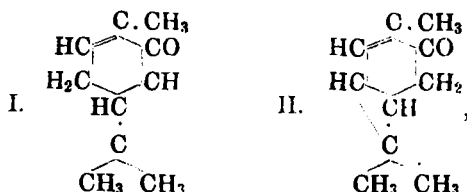
Nach ihren Untersuchungen vollzieht sich die Umlagerung in der Weise, dass durch successive Anlagerung und Abspaltung von Wasser aus dem Dihydrocarvon Caron entsteht, dessen Trimethylenring unter Herstellung einer Kernbindung gesprengt wird.

Was Tiemann und Semmler für die Umlagerung mit Schwefelsäure ermittelt haben, gilt auch vice versa für diejenige durch Ameisensäure. Man kann hier nach Belieben die Existenz unbeständiger Ameisensäureester annehmen oder einfacher auch in diesem Falle Anlagerung und Abspaltung von Wasser.

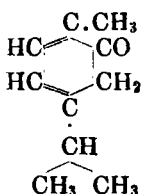
¹⁾ Diese Berichte 31, 2889.

²⁾ Diese Berichte 31, 2889.

In ganz analoger Weise würde der Uebergang von Carvon in Carvacrol sich vollziehen. Als Zwischenproduct wäre in diesem Falle Eucarvon (I) oder ein damit isomeres Keton (II) anzunehmen:

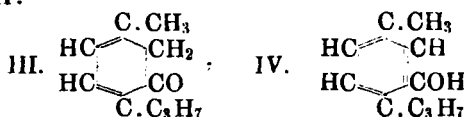


dessen Trimethylenring unter Herstellung einer zweiten Kernbindung aufgespalten würde:



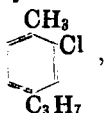
Die dritte Bindung würde dann durch Umlagerung der Keto- in die Oxy-Gruppe zu Stande kommen.

Gestützt wird diese Annahme durch die Thatsache, dass Eucarvon schon beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck¹⁾, oder schneller beim Kochen mit Ameisensäure in Carvacrol übergeht, und weiterhin sprechen eine Anzahl Beobachtungen dafür, dass Dihydroketobenzole sich besonders leicht unter Herstellung der dritten doppelten Bindung in Phenole umlagern. So erhielt Beckmann²⁾ aus Dibrommenthon durch Bromwasserstoffabspaltung nicht die Dihydroverbindung III:



sondern das damit isomere Thymol (IV), und Knoevenagel zeigte, dass eine Anzahl synthetisch dargestellter Tetrahydroketobenzole³⁾ beim Behandeln mit Brom direct Phenole liefert.

Mit derselben Leichtigkeit, mit der Carvon in Carvacrol übergeht, kann es auch in 2-Chlorcymol,



übergeführt werden. Andererseits konnte 2-Chlorcymol leicht aus

¹⁾ Diese Berichte 27, 812.

²⁾ Diese Berichte 29, 420.

³⁾ Diese Berichte 26, 1085 und 1951.

dem Eucarvon und Caron, ebenso aus dem Carvenon und Dihydrocarvon erhalten werden.

Die hier gemachten Erfahrungen sprechen auch dafür, dass die Wanderung der doppelten Bindung in den Kern durch Aufspaltung eines intermediär gebildeten Trimethylenringes erfolgt. Ueber diese Versuche werde ich im Anschluss an diese Mittheilung berichten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

235. E. Vongerichten: Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins.

[V. Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 20. Mai.)

Die Bildung eines phenanthrenchinonartigen Körpers bei der Oxydation des Diacetylmorphols hat schon vor vielen Jahren O. Fischer²⁾ constatirt. Gelegentlich der Oxydation des Monomethylmorphols wurde auch das Oxydationsproduct des Diacetylmorphols eingehender untersucht. Das Diacetylmorpholchinon entsteht in durchaus analoger Weise wie das Acetylmethylmorpholchinon aus Acetylmethylmorphol³⁾. Die Ausbeute ist aber bedeutend besser, als bei der Darstellung des letzteren, denn man erhält mindestens 50 pCt. des Ausgangsmaterials an reinem Product. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 196°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich wie das Acetylmethylmorpholchinon mit eigenthümlicher braunrother Farbe.

0.126 g Subst.: 0.31 g CO₂, 0.044 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₆. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 67.07, » 3.87.

Mit o-Toluyldiamin bildet das Chinon ein aus Eisessig in gelblichen Nadeln krystallisirendes Azin, das sich in concentrirter Schwefelsäure intensiv blau löst; die Färbung geht beim Verdünnen mit Wasser in Roth über. Das Azin schmilzt bei 215–218°. Durch methylalkoholisches Natron wird es leicht, in der Kälte schon, verseift. Es löst sich mit braunrother Farbe. Zusatz von Schwefelsäure giebt Abscheidung des freien Oxyazins in rothen Flocken.

Uebergiesst man Diacetylmorpholchinon mit methylalkoholischem Natron, so löst es sich zunächst mit kirschrother Farbe, die rasch in ein tiefes Blau übergeht. Die Abspaltung findet also nicht bei beiden Acetylgruppen gleichzeitig statt, die den Ketongruppen ferner stehende

¹⁾ Die früheren Mittheilungen s. diese Berichte 30, 2439; 31, 51, 2924 und 3198.

²⁾ O. Fischer und E. Vongerichten, diese Berichte 19, 793.

³⁾ Diese Berichte 31, 53.