

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. Fehling, H. v. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortgesetzt von C. Hell und C. Haesslermann. Lfrg. 84. Braunschweig 1899.
 703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 3. Aufl. Lfrg. 103. Hamburg, Leipzig 1899.
 753. Roscoe-Schorlemmer's ausführliches Handbuch der Chemie von J. W. Brühl. VII. Bd. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie. 5. Bd. Bearb. in Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschan. Braunschweig 1899.
 974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 4.—14. Lfrg. Hamburg und Leipzig 1899.
 977. The Royal Society, The record of —. 1897. No. I. London 1899.
 978. Treadwell, F. P. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. I. Bd. Qualitative Analyse. Leipzig, Wien 1899.

Der Vorsitzende:

H. Landolt.

Der Schriftführer:

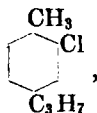
A. Pinner.

Mittheilungen.

399. August Klages und A. Kraith: Untersuchungen in der Carvonreihe.

(Eing. am 15. Juni; mitgeth. in der Sitzung am 24. Juli von Hrn. W. Marckwald.)

Durch Ueberführung der Glieder der Carvonreihe in 2-Chlorcymol,



lässt sich direct der Nachweis führen, dass in dieser Reihe die Ketogruppe die Stellung 2 zur Methylgruppe einnimmt.

Die Umwandlung in 2-Chlorcymol geschah nach der Methode, die Jünger und Klages für den Abbau des Menthols¹⁾ benutzt haben.

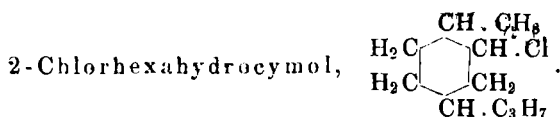
I. Abbau des Carvomenthols.

Carvomenthol²⁾ wurde aus dem Carvenon, das nach Klages³⁾ aus Dihydrocarvon bereitet war, durch Reduction mit Natrium und Alkohol erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 26, 823.

²⁾ Diese Berichte 29, 314.

³⁾ Diese Berichte 32, 1516.



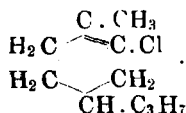
30 g Phosphorpentachlorid wurden mit sorgfältig getrocknetem Petroläther überschichtet und dann allmählich 20 g Tetrahydrocarveol eingetragen. Schon bei Zimmertemperatur beginnt unter Salzsäureabspaltung die Reaction, die man durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende führt. Das Reactionsproduct wurde auf Eis gegossen und nach Zersetzung des gebildeten Phosphoroxychlorides mit Aether aufgenommen. Zur vollständigen Zersetzung desselben ist es vortheilhaft, die ätherische Lösung einige Male mit verdünnter Salzsäure tüchtig durchzuschütteln. Hierauf wäscht man mit Sodaaesung, dann mit Wasser, hebt die ätherische Lösung ab, trocknet sie mit Glaubersalz und verdampft den Aether auf dem Wasserbade. Das zurückbleibende Oel siedet unter 20 mm Druck bei 85°.

Volungewicht bei 18°	0.935.
Brechungsindex n_D	1.46179.
Mol.-Refr. ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$	50.977.
» gef.	50.70.

Das Chlorhexahydrocymol eignet sich nicht für den Abbau, da es das Halogen als Salzsäure leicht abspaltet und in Carvomenthen übergeht.

Dagegen ist das vom Tetrahydrocarvon sich ableitende Chlorid ein sehr beständiger Körper. Es wurde daher das Carvomenthol zu Carvomenthon mittels Chromsäure und Eisessig oxydirt. Das Carvomenthon zeigte den richtigen Siedepunkt 222—224° und gab die Bisulfitverbindung. Durch Phosphorpentachlorid wurde es übergeführt in

2-Chlor-*A*¹-Terpen (2-Chlortetrahydrocymol) ¹⁾,



30 g Phosphorpentachlorid wurden mit trockenem Petroläther überschichtet und langsam 20 g Tetrahydrocarvon hinzugesetzt. Es trat unter Erwärmung Chlorwasserstoffabspaltung ein. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product wie oben verarbeitet.

¹⁾Die Berechtigung der oben gegebenen Formel gründet sich auf die von Baeyer nachgewiesene Thatsache, dass die den Alkylen benachbarten tertiären Wasserstoffatome hydrirter Benzole bei weitem reactionsfähiger sind, als die secundären.

Das gewonnene Chlorid siedet unter 20 mm Druck bei 112°, unter Atmosphärendruck bei 210—211°.

Volumgewicht bei 18°	1.001.
Brechungsindex n_D	1.52301.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{17}Cl$. .	50.58.
» gef.	50.19.

$C_{10}H_{17}Cl$. 0.1536 g Subst.: 0.1261 g AgCl.
Ber. Cl 20.58. Gef. Cl 20.31.

Das normale Dichlorid, das aus diesem Keton zunächst entsteht, ist ein sehr unbeständiges Oel, das leicht beim Destillieren oder beim Behandeln mit methylalkoholischem Kali oder Chinolin Salzsäure abgespalten. Es wurde in diesem Falle nicht näher untersucht.

Das 2-Chlorterpen eignet sich nun für den Abbau, da es ein tertiäres Chloratom



enthält, und dieses in hydrierten Benzolen fest gebunden ist.

Wir haben uns an einer Anzahl von Beispielen überzeugt, dass das Chlor selbst beim Behandeln mit Eisessig und essigsauerm Silber im Rohr bei 250° nicht durch die Acetylgruppe ersetzt werden konnte. Eine derartige Beobachtung liegt auch beim 3-Chlorterpen vor und gilt ohne Zweifel auch für das Bromcamphen¹⁾, dessen Bromatom weder durch Sieden mit Chinolin noch beim Erhitzen mit Silberacetat abgespalten wird. Dagegen wird Chlorwasserstoff beim Behandeln des Chlorids mit ca. 90-procentiger Schwefelsäure oft schon bei gewöhnlicher Temperatur abgespalten, unter Rückbildung des ursprünglichen Ketons. Auch das 2-Chlortetrahydrocymol liefert bei der Einwirkung von Schwefelsäure Tetrahydrocarvon zurück. Wahrscheinlich geht der Bildung des Ketons die Bildung eines tertiären Alkohols



¹⁾ Diese Berichte 29, 546. Mit Bezug auf die soeben erschienene Abhandlung von G. Wagner und W. Brickner (diese Berichte 32, 2302) bemerke ich, dass von Jünger und Klages bei der Einwirkung von Brom auf Isobornylchlorid ein Bromcamphen, $C_{10}H_{15}Br$, erhalten wurde, dessen Constanten genau angegeben sind, und das zweifelsohne aus dem von Wagner isolirten Dibromcamphen, $C_{10}H_{15}Br_2$, durch Abspaltung von Bromwasserstoff entstanden war, worauf auch die Angaben von Wallach (Ann. d. Chem. 230, 293) hinweisen. Den sonstigen Ausführungen dieser Forscher über die Natur des Borneol- und Isoborneol-Chlorides schliesse ich mich, da sie den zur Zeit ermittelten Thatsachen besser entsprechen, gerne an. A. K.

voraus, den man als die unbeständige Enolform des Ketons betrachten kann. Durch die Reaction ist man in der Lage, festzustellen, ob die erhaltenen Chloride auch wirklich den Ketonen entsprechen.

Lässt man auf 2-Chlortetrahydrocymol ein Mol.-Gew. Brom einwirken, so erhält man kein Additionsproduct, sondern statt dessen unter Bromwasserstoffabspaltung ein Bromsubstitutionsproduct. Es tritt auch hier wahrscheinlich die Bildung eines normalen Dibromids ein, das aber alsbald unter Abspaltung von Bromwasserstoff übergeht in:

Monobrom-2-Chlortetrahydrocymol, $C_{10}H_{16}BrCl$.

11.5 g 2-Chlortetrahydrocymol wurden in 25 g Petroläther gelöst und unter Eiskühlung 10 g Brom (entsprechend einem Molekül), in wenig Petroläther gelöst, allmählich hinzugefügt. Es trat zunächst Entfärbung, nach Zusatz der zweiten Hälfte Brom aber heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Nachdem dieselbe beendet war, wurde das Reactionsproduct in Eiswasser gegossen, mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung und dann mit Wasser geschüttelt und nach dem Abheben mit Glaubersalz getrocknet. Der Petroläther wurde im Vacuumexsiccator abgesaugt. Es bleibt ein schweres, etwas gefärbtes Oel zurück vom spec. Gewicht = 1.423 bei 18°.

$C_{10}H_{16}BrCl$. 0.1994 g Sbst.: 0.276 g AgCl + AgBr.

Daraus berechnet sich nach der Formel:

$$\alpha = \frac{H \cdot M - 143.5 \beta \cdot S^1}{188 S - 80 H}$$

$$\alpha = 1$$

Spaltet man aus diesem Monobromid Bromwasserstoff ab, so gelangt man zu einem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Chlorid, dem

¹⁾ Kennt man das Molekulargewicht einer halogenirten Verbindung und führt in das Molekül derselben, sei es durch Addition oder Substitution, weitere Halogenatome ein, die von den bereits vorhandenen verschieden sind, so lässt sich die Zahl (α) der neu aufgenommenen Halogenatome aus der Menge des gefundenen Halogensilbers berechnen.

Addirt eine Substanz, die das Molekulargewicht M hat und β Atome Chlor enthält, α Atome Brom, so ist das Molekulargewicht des Additionsproductes

$$M + \alpha \cdot 79.96.$$

$M + \alpha \cdot 79.96$ Gewichtstheile (ein Grammmolekül) des letzteren liefern (bei der Carius'schen Halogenbestimmung)

$$\beta (35.45 + 107.93) + \alpha (79.96 + 107.93)$$

Gewichtstheile Halogensilber.

2-Chlordihydrocymol, $C_{10}H_{15}Cl$ (2-Chlorterpadien).

Das Monobromid wurde mit dem doppelten Volumen Chinolin einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann zwei Dritttheile des Gemisches abdestillirt. Das Destillat wurde mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt, die das mitdestillirte Chinolin aufnimmt, während ein farbloses Oel ausgeschieden wird. Dasselbe destillirte unter gewöhnlichem Druck bei 210—212°.

Volumgewicht bei 18°	1.01.
Brechungsindex n_D	1.51202.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{15}Cl$	50.187.
» gef.	50.50.

Bei weiterer Einwirkung von Brom erhält man das

Monobrom-2-Chlordihydrocymol, $C_{10}H_{14}BrCl$.

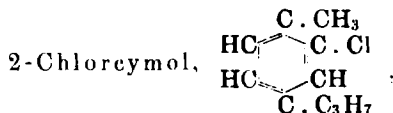
6 g 2-Chlordihydrocymol, in Petroläther gelöst, wurden mit 10.5 g Brom versetzt. Das entstandene Bromid wurde wie oben verarbeitet. Im Vacuum hinterblieb ein schweres braunes Oel vom spec. Gewicht 1.543 bei 18°.

0.1821 g Sbst.: 0.2467 g $AgCl + AgBr$.

Daraus berechnet sich aus der oben angegebenen Formel:

$$\alpha = 1$$

Behandelt man dieses Bromid mit Chinolin, so erhält man



das sich beim Eingiessen des Destillates in verdünnte Salzsäure als ein farbloses Oel abschied. Dasselbe siedete unter Atmosphärendruck bei 215—216°.

Man kann also aus einer derartigen Halogenbestimmung die Anzahl α der eingetretenen Atome Brom berechnen, indem man die Proportion

$$\frac{H}{S} = \frac{\beta(35.45 + 107.9) + \alpha(79.96 + 107.93)}{M + \alpha \cdot 79.96}$$

(H = gefundene Menge Halogensilber, S = angewandte Substanzmenge) nach α auflöst: man erhält so

$$\alpha = \frac{H \cdot M - 143.4 \cdot S \cdot \beta}{187.9 \cdot S - 79.96 H}$$

Wird das Brom nicht addirt, sondern substituirt, so ändert sich der erhaltene Werth α nur wenig. Die für α erhaltenen Zahlen differiren erst in der zweiten Decimale.

Auch alle übrigen Constanten stimmen auf 2-Chlorcymol

Volumgewicht bei 18°	1.01.
Brechungsindex n_D	1.50782.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{13}Cl$ []	49.792.
„ gef.	50.01.

Die zur Charakterisirung dargestellten Derivate zeigten die richtigen Schmelzpunkte:

2-Chlorcymolsulfosäure: Schmp. =	125°.
Chlorid: Schmp. =	65°.
Amid: Schmp. =	189–190°.

Die gefundenen Daten stimmen mit denjenigen des durch Chlorirung von Cymol erhaltenen 2-Chlorcymols vollkommen überein.

Der Schmelzpunkt der Sulfosäure wurde wiederholt bestimmt. Es ergab sich ein Durchschnittswerth von 125°.

Jünger und Klages¹⁾ haben den Schmelzpunkt zu 135–136° angegeben. Es wurde daher das damals für diese Versuche benutzte 2-Chlorcymol, das sich noch von diesen Untersuchungen her unter den Präparaten vorfand, sulfurirt.

Es ergab sich, dass hierbei ebenfalls eine Sulfosäure vom Schmp. 125° entsteht, und dass daher die Angabe auf einem Irrthum beruhte. Ebenso zeigten die aus dieser Säure erhaltenen Derivate die Schmelzpunkte:

das Chlorid	65°,
das Amid	190°,
das Anilid	178°.

Der Abbau wurde mit 20 g Tetrahydrocarvon durchgeführt und daraus nach Durchführung sämtlicher Operationen 7 g 2-Chlorcymol erhalten.

II. Abbau des Carvons und Eucarvons.

Besonders leicht gestaltete sich die Ueberführung von Carvon in 2-Chlor- und 2-Brom-Cymol. Die Ausbeuten sind so vortrefflich, dass sich die Methode vortheilhaft zur Darstellung dieser halogenirten Cymole eignet, deren Gewinnung auf anderem Wege schwieriger ist. Auch von gewissem theoretischen Interesse ist dieser Vorgang, weil er wiederum zeigt, wie leicht die Herstellung einer dritten doppelten Bindung im Kern vor sich geht.

Dichlorid des Carvons.

In einem trocknen Kölbchen werden zu 29 g Phosphorpentachlorid 20 g frisch destillirtes Carvon gefügt und die Mischung durch Eintauchen in warmes Wasser gelinde erwärmt. Das Phos-

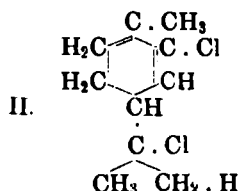
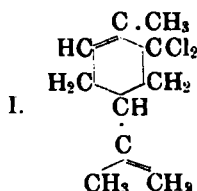
¹⁾ Diese Berichte 29, 315.

phorpentachlorid löst sich im Carvon langsam auf. Sollte die Reaction zu heftig werden, so kühlt man rasch das Kölbchen durch Eintauchen in kaltes Wasser ab. Ist das ganze Phosphorpentachlorid gelöst, so giesst man das Reactionsproduct in Eiswasser, äthert aus, wäscht die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure und dann mit Sodalösung, zum Schluss mit Wasser, trocknet mit Glaubersalz und saugt den Aether im Vacuumexsiccator ab. Es bleibt ein schweres, etwas gefärbtes Oel zurück vom spec. Gewicht 1.188 bei 18°.

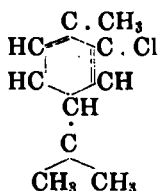
0.2404 g Sbst.: 0.337 g AgCl.

$C_{10}H_{14}Cl_2$. Ber. Cl 34.69. Gef. Cl 34.63.

Das Dichlorid besitzt wahrscheinlich nicht die normale Zusammensetzung (Formel I), da aus demselben durch Behandeln mit Schwefelsäure kein Carvon zurückgebildet wurde und auch mit Hydroxylamin kein Oxim erhalten werden konnte. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entsteht durch Abspaltung von Chlorwasserstoff 2-Chlorcymol. Dem Verhalten des Dichlorides würde daher die Formel (II):



am besten Rechnung tragen. Dieses Product würde aus dem normalen primären Dichlorid durch Abspaltung von Salzsäure und Anlagerung der Elemente derselben an die Doppelbindung der Seitenkette entstehen. Spaltet man aus diesem Körper Salzsäure ab, so muss die Abspaltung in anderem Sinne erfolgen, wie die Anlagerung, und es wäre auch in diesem Falle die Bildung eines Trimethylenringes anzunehmen,



der alsdann durch Aufnahme und Abspaltung von Salzsäure unter Herstellung der dritten doppelten Bindung im Kerne zerfällt, oder mit anderen Worten 2-Chlorcymol liefert.

Ueberführung des Dichlorids in 2-Chlorcymol.

10 g des Dichlorids wurden mit 20 g Chinolin destillirt. Die Ausbeute betrug 6 g Chlorcymol.

10 g des Dichlorids gaben beim Erhitzen mit Wasser und etwas Schwefelsäure im Rohr auf 140° ungefähr dieselbe Menge.

Durch methylalkoholisches Kali in der Kälte erfolgt nur in geringem Umfang die Abspaltung von Salzsäure, vollständig wird sie dagegen in der Hitze.

Das 2-Chlorcymol entsteht direct aus Carvon, wenn man unter folgenden Bedingungen arbeitet. Ueberschichtet man nämlich den Chlorphosphor mit Petroläther und beeinflusst die Auflösung desselben im eingetragenen Carvon durch Kühlung nicht, so erwärmt sich das Gemisch von selbst und es tritt bald eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein. Man erwärmt schliesslich die Lösung auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung aufgehört hat und verarbeitet dann das Reactionsproduct. Nach Abdunsten des Petroläthers erhält man ein Oel, das unter gewöhnlichem Druck von 215—217° siedet. Sein spec. Gewicht beträgt bei 20° 1.01.

0.1574 g Sbst.: 0.4099 g CO₂, 0.1109 g H₂O.

C₁₀H₁₃Cl. Ber. C 71.21, H 7.71.

Gef. » 71.02, » 7.83.

0.1024 g Sbst.: 0.0861 g AgCl.

Ber. Cl 21.07. Gef. Cl 20.801.

Die Constanten, sowie die Analyse stimmen auf 2-Chlorcymol. Zur Charakterisirung wurden dargestellt die Sulfosäure und das Amid.

2-Bromcymol

entsteht analog beim Behandeln von Carvon mit Phosphorpentabromid.

30 g Carvon wurden in Petroläther gelöst und allmählich 100 g Bromphosphor in die Lösung eingetragen. Es entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product verarbeitet. Nach Abdunsten des Petroläthers blieb ein Oel zurück, das mit Chinolin behandelt wurde und nach der Destillation im Vacuum unter gewöhnlichem Druck bei 233° siedete.

C₁₀H₁₃Br. 0.118 g Sbst.: 0.1045 g AgBr.

Ber. Br 37.55. Gef. Br 37.63.

2-Bromcymolsulfosäure wurde durch Erwärmen des Products mit rauchender Schwefelsäure auf 60° erhalten; das Amid zeigte einen Schmelzpunkt von 188—189°.

C₁₀H₁₃Br.SO₂.NH₂. 0.124 g Sbst.: 5.5 ccm N.

Ber. N 4.79. Gef. N 4.93.

Dieses aus Carvon erhaltene 2-Bromcymol zeigte denselben Siedepunkt und lieferte dieselben Derivate, wie das aus Cymol durch directe Bromirung in der Kälte dargestellte. Das Amid der Sulfo-

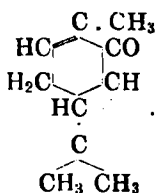
säure ist identisch mit dem Amid der 2-Bromcymol-5-sulfosäure ¹⁾, die durch Sulfurirung von Bromcymol gewonnen wurde.

In anderer Weise verläuft die Einwirkung von Jodphosphor auf Carvon. Als 30 g Carvon mit 85 g Phosphortriiodid behandelt wurden, wurde ein dickes Oel erhalten, das mit methylalkoholischem Kali und auch beim Destilliren mit Chinolin ein jodfreies Product lieferte. Jodecymol konnte unter den angegebenen Bedingungen nicht erhalten werden.

Eucarvon.

Die Annahme der Bildung eines Trimethylenringes beim Uebergange von Carvon in Chloreycmol liess sich in gewisser Hinsicht experimentell bestätigen durch die Untersuchung des Eucarvons. Es zeigte sich, dass in diesem Keton der Trimethylenring mit grösster Leichtigkeit aufgespalten wird.

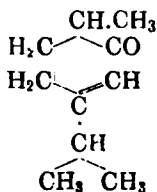
Das Eucarvon ²⁾ wurde nach der Vorschrift von Baeyer dargestellt und durch Destillation im Vacuum rein erhalten. Es besitzt nach den Untersuchungen Baeyer's ³⁾ die Constitution



Lässt man auf Eucarvon in Petrolätherlösung Phosphorpentachlorid einwirken — genau wie dies beim Carvon beschrieben ist —, so erhält man 2-Chloreycmol in gleich guter Ausbeute. Die physikalischen Constanten sowie die der Derivate zeigten die richtigen Werthe.

III. Abbau des Carvenons und Dihydrocarvons.

Die Frage nach der Constitution des Carvenons ist in der letzten Zeit von Tiemann und Semmler ⁴⁾ gelöst worden und ergab für das Carvenon in eindeutiger Weise die Formel:



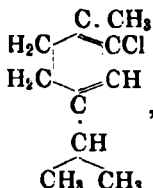
¹⁾ Gazz. chim. 11, 126; diese Berichte 19, 1732; diese Berichte 19, 2163.

²⁾ Diese Berichte 27, 812.

³⁾ Diese Berichte 29, 3.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2895.

Das aus Carvenon durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehende Dichlorid wurde nicht erhalten, sondern es bildete sich unter den gewählten Versuchsbedingungen direct das Monochlorid, dem auf Grundlage der Tiemann'schen Formel die Constitution eines 2-Chlor- $\Delta^{1,3}$ -Terpadiëns,



zukommt.

Lässt man 28 g Chlorphosphor auf 15 g Carvenon einwirken, so erhält man, nach Verarbeitung des Productes ein farbloses Oel, das unter 16 mm Druck bei 105°, unter gewöhnlichem Druck bei 207—208° siedet.

Volumgewicht bei 20°	1.023.
Brechungsindex n_D	1.51620.
Mol.-Refr. ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$	50.187.
„ gef.	50.403.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$. 0.1538 g Subst.: 0.1373 g AgCl.

Ber. Cl 21.68. Gef. Cl 22.03.

Das Chlorid wurde durch Behandeln mit Schwefelsäure in Carvenon zurückverwandelt. 5 g desselben wurden mit der drei- bis vier-fachen Menge 90-procentiger Schwefelsäure versetzt und die Mischung auf 60—70° erwärmt. Es trat heftige Salzsäureabspaltung ein, die nach eintägigem Stehen des Gemisches noch nicht beendet war. Als nach ungefähr 48 Stunden keine Chlorwasserstoffabspaltung mehr zu beobachten war, wurde mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Oel erwies sich als Carvenon (Ausbeute 2 g). Die physikalischen Constanten zeigten die richtigen Werthe. Zur Charakterisirung wurde das Semicarbazon dargestellt. Es wurde hierbei ein leicht lösliches Semicarbazon vom Schmelzpunkt 153° und ein schwerlösliches α -Semicarbazon vom Schmelzpunkt 202° erhalten. Die Schmelzpunkte stimmten mit den von Wallach¹⁾ für Carvenon angegebenen überein. Mit Bisulfit verband sich das Keton nicht.

Monobrom-2-Chlorterpadiën, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClBr}$,

entsteht durch Einwirkung von einem Molekül Brom auf ein Molekül 2-Chlorterpadiën unter Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1960.

5 g des Chlorids wurden in Petroläther gelöst und unter Kühlung mit 4.7 g Brom versetzt. Dasselbe wurde entfärbt, und bald trat auch Bromwasserstoffentwicklung ein. Der Petroläther wurde im Vacuum abgesaugt und das zurückbleibende Oel analysirt.

0.1398 g Sbst.: 0.1898 g AgCl + AgBr.

Daraus berechnet sich $\alpha = 1$.

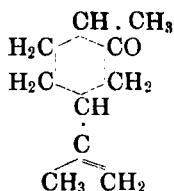
Beim Destilliren mit Chinolin lieferte das Bromderivat ohne Weiteres 2-Chlorcymol, dessen Derivate die richtigen Schmelzpunkte zeigten.

Die Ausbeute betrug aus 10 g Carvenon 5 g 2-Chlorcymol.

Marsh und Hartridge ¹⁾ berichten, dass sie aus einer früher von ihnen »Oxycamphen oder Camphenol« genannten Substanz $C_{10}H_{16}O$ beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid 2-Chlorcymol erhalten haben. Sie folgern daraus die Zugehörigkeit dieser Verbindung zur Reihe des Carvons und nennen sie neuerdings »Carvenol«. Da bereits ein »Carvenon« und ein »Carveol« in der Literatur vorkommen, so scheint dieser Name wenig glücklich gewählt, um so mehr, als das von ihnen erhaltene Product mit einem der letztgenannten identisch zu sein scheint.

Gleichzeitig bestätigen diese Forscher den Schmelzpunkt der von Jünger und Klages ²⁾ dargestellten Sulfosäure, der, wie oben dargethan, damals irrthümlicher Weise zu 135° angegeben wurde. Es ist möglich, dass unter den von ihnen angewandten Bedingungen eine Sulfosäure vom Schmp. 135° erhalten werden kann.

Das Dihydrocarvon, dem man jetzt allgemein die Formel



ertheilt, besitzt die Doppelbindung in der Seitenkette (8.9). Es wurde ebenfalls der Einwirkung von Phosphorpentachlorid unterworfen, um zu verfolgen, ob die doppelte Bindung der Seitenkette im Stande ist, in den Kern überzugehen. In diesem Falle würde sich durch Abbau 2-Chlorcymol bilden, im anderen Falle ein Benzolderivat mit ungesättigter Seitenkette.

Es hat sich indessen gezeigt, dass Dihydrocarvon ebenso wie das Carvenon leicht in 2-Chlorcymol übergeht. Die Wanderung der doppelten Bindung in den Benzolkern scheint nicht über die Stellung (4.8) zu erfolgen, vielmehr hat es den Anschein, als ob der Bildung

¹⁾ Chem. Soc. 71, 285; 73, 852.

²⁾ Diese Berichte 29, 314.

des 2-Chlorcymols die Existenz eines Körpers vorausgeht, der den Trimethylenring enthält und der vielleicht als ein Derivat des Carons anzusehen ist. Dieser Körper würde durch Aufspaltung des Trimethylenringes in das Chlorid des Carvenons übergehen, das dann durch Dehydrierung 2-Chlorcymol liefert. Diese Auffassung deckt sich mit der von Tiemann ¹⁾ gegebenen Erklärung der Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon.

In der That zeigen die für das Chlorid des Carvenons gefundenen Daten und diejenigen für das Chlorid des Dihydrocarvons ermittelten eine derartige Uebereinstimmung, dass man geneigt ist, die beiden Chloride für identisch zu halten.

Auch liefert das Dihydrocarvonchlorid beim Behandeln mit Schwefelsäure nicht Dihydrocarvon, sondern Carvenon, eine That- sache, die für diese Ansicht zu sprechen schien. Da aber Dihydrocarvon mit concentrirter Schwefelsäure in Carvenon ²⁾ übergeht, so kann dieser Befund nicht zu Gunsten der einen oder der anderen Auf- fassung angeführt werden, da das zunächst gebildete Dihydrocarvon unter diesen Versuchsbedingungen umgelagert werden kann.

Chlorid des Dihydrocarvons.

15 g Dihydrocarvon wurden zu 28 g Phosphorpentachlorid in Petroläther gefügt und die Reaction auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Das Chlorid siedete unter 16 mm Druck bei 105—106°, unter gewöhnlichem Druck bei 208°.

Volumgewicht bei 18°	1.025.
Brechungsindex n_D	1.51622.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{15}Cl$		50.187.
» gef.	50.33.

0.1483 g Sbst.: 0.1317 g AgCl.

$C_{10}H_{15}Cl$. Ber. Cl 21.68. Gef. Cl 21.97.

Es ist nach den obigen Darlegungen wahrscheinlich, dass dieses Chlorid ebenfalls ein $\Delta^{1,3}$ -2-Chlorterpadien ist.

Sdp.

(Chlorid aus Carvenon), $C_{10}H_{15}Cl$; 208°; 105° 16 mm;
(Chlorid aus Dihydrocarvon), $C_{10}H_{15}Cl$; 207—208°; 105—106° 16 mm;

n_D	Spec. Gew.	M.-R. Ber.	Gef.
1.51620;	1.023 20°;	50.187;	50.403.
1.51622;	1.025 18°;	50.187;	50.33.

IV. Dihydroeucarvon.

Das Dihydroeucarvon liess sich bisher nicht in 2-Chlorcymol überführen, obwohl A. v. Baeyer nachgewiesen hat, dass der dem

¹⁾ Diese Berichte 31, 2895.

²⁾ Diese Berichte 27, 1917.

Keton zu Grunde liegende Heptan-Ring¹⁾ bei energischen Eingriffen in den Hexan-Ring übergehen kann.

Da die Untersuchung vorläufig nicht fortgeführt werden kann, so sei hier kurz das mitgetheilt, was bisher ermittelt wurde.

Dihydroeucarveol

wurde durch Reduction von Eucarvon mit Natrium und Alkohol erhalten. Es siedete unter 16 mm Druck bei 114° und unter gewöhnlichem Druck bei 210—211° (corrigirt bei 216°).

Volumgewicht bei 20°	0.929.
Brechungsindex n_D	1.47586.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{18}O$	47.15.
» gef.	46.89.

Dihydroeucarveolacetat

wurde durch Erhitzen des Alkohols mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid erhalten. Das Product wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen, getrocknet und nach Verdampfen des Aethers destillirt. Das Acetat siedet bei 223—224° (corr.).

Volumgewicht bei 20°	0.951.
Brechungsindex n_D	1.46315.
Mol.-Refr. ber. für $C_{12}H_{20}O_2$. . .	56.547.
» gef.	56.43.

Es wurde versucht, durch Abspaltung von Essigsäure einen Kohlenwasserstoff zu erhalten, und zu diesem Zwecke das Acetat in die fünffache Menge siedenden Chinolins eingetröpfelt. Es blieb hierbei fast unverändert. Sdp. 221—223° des wieder gewonnenen Productes.

Erwähnt sei, dass das isomere Dihydrocarveolacetat, das in derselben Weise aus Dihydrocarveol entsteht und von 231—232° siedet, durch Chinolin ebenfalls nicht zersetzt wird. Es ist ein farbloses Oel von angenehm esterartigem Geruch. Spec. Gewicht = 0.947 18°.

Dihydroeucarveolchlorid.

Auf 10 g Dihydroeucarveol lässt man unter den Bedingungen, wie sie oben angeführt sind, 18—20 g Phosphorpentachlorid einwirken und verarbeitet das Reactionsproduct wie früher angegeben. Die Ausbeute beträgt 4 g. Das Chlorid siedet unter 20 mm Druck bei 85°, die von Baeyer beschriebene, höher siedende Fraction²⁾ (Sdp. 130° bei 29 mm) wurde nicht erhalten.

Volumgewicht bei 18°	0.935.
Brechungsindex n_D	1.46179.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{17}Cl$. . .	50.582.
» gef.	50.70.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2076.

²⁾ Diese Berichte 31, 2075.

Für den Abbau zum 2-Chlorcymol eignet sich das Chlorid nicht, da es in das von Baeyer¹⁾ aufgefundene Euterpen (Sdp. 161—165°) übergeht.

Dihydroeucarvon²⁾.

Es siedet unter 16 mm Druck bei 86—87°, unter gewöhnlichem Druck bei 200—201°, corrigirt 202—203°.

Volumgewicht bei 20°	0.927.
Brechungsindex n_D	1.46978.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{16}O$	45.820.
» gef.	45.696.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Dihydroeucarvon

verläuft unter Bildung eines Chlorides $C_{10}H_{15}Cl$, in welchem wahrscheinlich der Cycloheptanring noch erhalten ist, da es mit Brom und Chinolin bisher nicht in Chlorcymol übergeführt werden konnte.

Es wird erhalten durch Einwirkung von 10 g Chlorphosphor auf 10 g Dihydroeucarvon als ein farbloses Oel vom Sdp. 92—93° bei 18 mm Druck.

Volumgewicht bei 18°	1.02.
Brechungsindex n_D	1.51250.
Mol.-Refr. ber. f. $C_{10}H_{15}Cl$	50.187.
» gef.	50.21.

Dieses Oel wurde mit einem Ueberschuss von Brom in Petroläther behandelt und entfärbte zunächst dasselbe, worauf lebhaft Substitution eintrat. Das Bromid wurde nach dem Abdunsten des Petroläthers im Vacuum mit der doppelten Menge Chinolin destillirt. Es wurden dabei zwei Fractionen erhalten. Die erste erwies sich als chlorefrei, die zweite Fraction gab Werthe, die auf die Formel $C_{10}H_{13}Cl$ stimmten:

0.1872 g Sbst.: 0.1592 g AgCl.

$C_{10}H_{13}Cl$. Ber. Cl 21.07. Gef. Cl 21.06.

Das Chlorid verhält sich gegenüber Brom in der Kälte indifferent; trotzdem ist es kein 2-Chlorcymol, da es durch Permanganat in der Kälte oxydirt wird und mit Schwefelsäure keine Sulfosäure liefert.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2076.

²⁾ Diese Berichte 27, 1922.