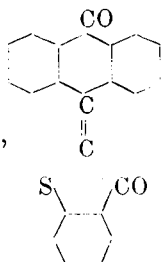


Beim Behandeln mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine orange-gelb gefärbte Küpe, die sich an der Luft mit einer roten Blume bedeckt.

2-Thionaphthen-9-anthracen-indolignon,



3 g Dibromoxythionaphthen und 2 g Anthranol werden in möglichst wenig Acetylentetrachlorid gelöst und auf etwas über 100° erhitzt. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung färbt sich die Lösung orangerot und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei braunroter Nadeln, die mit Alkohol und Äther gewaschen und aus heißem Benzol (ca. 70 ccm) umkristallisiert werden. Glänzende, bräunlich rote Nadeln, die bei 219° schmelzen und bei höherem Erhitzen sich zum größten Teil zersetzen.

0.1485 g Subst.: 0.1085 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. S 9.41. Gef. S. 10.01.

Der gleiche Farbstoff entsteht, wenn man Dibromanthranol mit Oxythionaphthen in einem indifferenten Lösungsmittel erhitzt.

Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht mit ziegelroter Farbe löslich. Von Schwefelsäure wird er in der Kälte unverändert mit olivgelber Farbe aufgenommen. Alkalische Hydrosulfitlösung gibt eine orange-gelbe Küpe, die sich an der Luft mit einer ziegelroten Blume bedeckt.

Hrn. A. Bezdzik danke ich für seine Mithilfe bestens.

## 160. Carl W. Haarmann: Über Caryophyllen.

(Eingegangen am 12. März 1909.)

Durch die Veröffentlichung von Deussen<sup>1)</sup> sehe ich mich veranlaßt, einige Versuche mit Caryophyllen, die ich bereits 1905 anstellte, infolge anderer Arbeiten aber liegen lassen mußte, mitzuteilen.

Die Oxydation mit verdünnter, wäßriger Permanganatlösung ergab zu 35—40 % das neutrale Produkt vom Schmp. 120°, wie es

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 376, 680 [1909].

Deussen beschreibt. Nach der Analyse handelt es sich aber bei dem von mir erhaltenen Oxydationsprodukt um die Verbindung  $C_{14}H_{22}O_4$ , während Deussen sein Produkt als  $C_{15}H_{22}O_4$  beschreibt. Dieses Glykol gibt ein Oxim der Zusammensetzung  $C_{14}H_{23}O_4N$ , wodurch die Anwesenheit einer Ketongruppe wahrscheinlich gemacht wird. Beim Kochen mit 1-proz. Schwefelsäure entsteht unter Wasserabspaltung eine Verbindung  $C_{14}H_{20}O_3$ , welche jedoch nicht mit Hydroxylamin in Reaktion gebracht werden konnte. Durch Oxydation mit Chromsäure geht  $C_{14}H_{22}O_4$  in  $C_{14}H_{20}O_4$ , einen Körper mit ausgesprochenen Aldehydeigenschaften, über. Beide Produkte können durch Permanganat weiter zur Säure  $C_{14}H_{20}O_5$  oxydiert werden. Von letzterer gelang es ebenfalls bisher nicht, ein Ketonderivat darzustellen. Sowohl die Verbindung  $C_{14}H_{22}O_4$ , wie auch  $C_{14}H_{20}O_5$  spalten mit alkalischer Bromlösung leicht Bromoform ab.

Durch den Verlauf dieser Oxydationen wird es wahrscheinlich gemacht, daß sich im Caryophyllen,  $C_{15}H_{24}$ , zwei Methylengruppen befinden, von denen die eine leicht aboxydierbar ist und dabei eine Ketongruppe, wahrscheinlich Methylketongruppe  $CH_3.CO.$ , bildet, während die andere zum normalen Glykol  $:C(OH).CH_2(OH)$ , und dann weiter zu Aldehyd  $:C(OH).CHO$  und Säure  $:C(OH).CO_2H$  oxydiert wird. Die Natur des vierten Sauerstoffatoms in  $C_{14}H_{22}O_4$  wäre dann noch aufzuklären. Merkwürdig ist die schwere Bildung von Ketonderivaten bei  $C_{14}H_{22}O_4$  und das Ausbleiben dieser Reaktion bei den übrigen Derivaten, die die Methylketongruppe doch noch besitzen müßten.

#### Experimentelles.

Das zu den Oxydationen verwendete Caryophyllen wurde durch Ausschütteln von Nelkenstielöl mit Natronlauge und zweimaliges Sieden des neutralen Öles im Vakuum dargestellt. Es siedete bei  $131-132^\circ$ , 20 mm.

#### Glykol $C_{14}H_{22}O_4$ .

Die beste Ausbeute an Glykol gab folgendes Verfahren: Zu 50 g Caryophyllen und 200 ccm Wasser läßt man unter gutem Rühren bei einer Temperatur von  $0-5^\circ$  die für 8 Atome Sauerstoff berechnete Menge 5-prozentiger wäßriger Permanganatlösung in ungefähr 10 Stunden zutropfen. Man rührt so lange, bis die Farbe des Permanganats verschwunden ist und filtriert. Der Manganschläm wird mehrere Male mit Äther ausgekocht, die wäßrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge abgesiedet. Der ölige Rückstand krystallisiert allmählich, die festen Bestandteile werden abgesaugt und aus Äther umkrystallisiert. Das Filtrat wird nochmals

in derselben Weise oxydiert und gibt eine zweite Krystallisation. Ausbeute: 35—40% vom angewandten Caryophyllen. Die von Deussen angegebene Ausbeute von 5% rührt wahrscheinlich daher, daß die zur Oxydation angewandte Menge Sauerstoff zu gering war, um den größten Teil des Caryophyllens in  $C_{14}H_{22}O_4$  überzuführen. Das Glykol hat den Schmp.  $120^\circ$ , Sdp.  $210^\circ$  bei 10 mm Druck und besitzt die von Deussen angegebenen Eigenschaften gegen Lösungsmittel, sowie Natronlauge. Mit alkalischer Bromlösung spaltet es sofort Bromoform ab. Diese Reaktion gab aber keine faßbaren Abbauprodukte.

0.3497 g Subst.: 0.8465 g  $CO_2$ , 0.2699 g  $H_2O$ . — 0.2369 g Subst.: 0.5754 g  $CO_2$ , 0.1849 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{22}O_4$ . Ber. C 66.14, H 8.66.  
Gef. » 66.03, 66.25, » 8.64, 8.74.

Löst man das Glykol in der 25-fachen Menge kochenden Wassers und setzt 1% Schwefelsäure hinzu, so fällt ein Öl aus, das, ausgeäthert und zweimal im Vakuum gesiedet, den Sdp.  $193^\circ$  bei 20 mm Druck und die Zusammensetzung  $C_{14}H_{20}O_3$  besitzt.

0.3265 g Subst.: 0.8529 g  $CO_2$ , 0.2528 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{20}O_3$ . Ber. C 71.19, H 8.48.  
Gef. » 71.26, » 8.67.

Derivate von diesem Öl konnten nicht erhalten werden.

Läßt man das Glykol einige Tage mit einer methylalkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin stehen, so erhält man ein Oxim, das, aus Wasser krystallisiert, den Schmp.  $188.5^\circ$  zeigt.

0.1519 g Subst.: 0.3473 g  $CO_2$ , 0.116 g  $H_2O$ . — 0.2334 g Subst.: 11.2 ccm N ( $23^\circ$ , 765 mm, über Wasser aufgefangen).

$C_{14}H_{23}O_4N$ . Ber. C 62.45, H 8.55, N 5.21.  
Gef. » 62.37, » 8.55, » 5.44.

Ein Semicarbazon wurde nicht erhalten.

#### Aldehyd $C_{14}H_{20}O_4$ .

Eine auf  $10^\circ$  abgekühlte Lösung von 25 g des Glykols  $C_{14}H_{22}O_4$  in 150 g Eisessig wird mit einer ebenfalls auf  $10^\circ$  abgekühlten Lösung von 10 g Chromsäure in 200 g Eisessig zusammengegeben. Der Kolben wird fortwährend in Eiswasser gekühlt. Es scheiden sich braune Flocken aus, wobei die Temperatur langsam auf  $20$ — $25^\circ$  steigt. Man läßt einige Zeit stehen, bis die Farbe der Lösung rein grün geworden ist. Dann verdünnt man mit 2 l Wasser, neutralisiert mit Natriumbicarbonat und äthert aus. Nach dem Absieden des Äthers verbleibt ein fester Körper, der mehrere Male aus Aceton umkrystallisiert wird

und dann den Schmp. 156—157° zeigt. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

0.1638 g Sbst.: 0.4012 g CO<sub>2</sub>, 0.1213 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.67, H 7.94.

Gef. » 66.81, » 8.29.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwer löslich in Aceton, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Benzin. Mit ammoniakalischer Silberlösung gibt er Silberspiegel, mit essigsauerm Phenylhydrazin ein Hydrazon vom Schmp. 167°, das nach der Stickstoffbestimmung ein Monohydrazon ist.

#### Säure C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>.

Oxydiert man das Glykol C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, gelöst in der doppelten Menge Chloroform, mit der gleichen Menge Permanganat, gelöst in der 20-fachen Menge Wasser, bei Zimmertemperatur, bis alles Permanganat verbraucht ist, so erhält man 45% der Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> zurück und 45% einer Säure, die, aus Äther oder Chloroform kristallisiert, den Schmp. 171° unter Zersetzung und die Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> hat. Der Rest ist weiter oxydiert.

0.2609 g Sbst.: 0.5991 g CO<sub>2</sub>, 0.1757 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 62.69, H 7.46.

Gef. » 62.64, » 7.54.

Titration: 0.41 g Sbst. verbrauchten 15.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, ber. 15.3 ccm. — 0.4374 g Sbst. verbrauchten 16.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, ber. 16.3 ccm für eine einbasische Säure C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>.

Die Säure bildet ein schwer lösliches Natriumsalz, was für eine  $\alpha$ -Oxysäure spricht. Das bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd entstehende neutrale Öl gab jedoch keine Ketonderivate. Die Säure wird durch Kochen mit Alkali nicht verändert, ist also keine Lactonsäure. Mit alkalischer Bromlösung spaltet sie Bromoform ab. Dabei wurde eine geringe Menge einer Säure vom Schmp. 149° erhalten. Die Hauptmenge ließ sich nicht kristallisieren. Bei der Oxydation der Säure C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> mit der 5-fachen Menge 5-prozentiger Permanganatlösung entstand eine Säure vom Schmp. 100—101°. Die Menge war zur weiteren Untersuchung zu gering. Ein Ketonderivat von C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> war bisher nicht zu erhalten. Die Säure C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> entsteht gleichfalls durch Oxydation des Aldehyds C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> mittels Permanganat.

#### Oxydation des Glykols C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> bei 50°.

Oxydiert man den Körper mit der doppelten Menge Permanganat in 5-prozentiger Lösung bei 50°, äthert aus, säuert mit Schwefelsäure an und isoliert die entstandenen Säuren mit Äther, so erhält man

nach dem Absieden desselben als erste Krystallisation eine Säure vom Schmp. 201—202° (aus Essigester und Benzin).

Aus der Mutterlauge dieser Säure krystallisiert in etwas größerer Menge eine zweite Säure vom Schmp. 162° (aus Essigester).

Diese Säuren sind noch nicht näher untersucht.

Im Folgenden werde ich einige Abbauprodukte beschreiben, welche bei der Oxydation von Caryophyllen entstehen, von denen aber noch nicht nachgewiesen wurde, daß sie auch bei der Oxydation des Glykols  $C_{14}H_{22}O_4$  erhalten werden können.

#### Säure $C_{10}H_{16}O_3$ .

Die Säure hat die von Deussen angegebenen Eigenschaften. Das Semicarbazon zeigte ebenfalls den Schmp. 186°. Die Säure wird aus den Oxydationslauge von Caryophyllen durch Essigsäure abgeschieden und siedet bei 195—197° unter 23 mm Druck. Sie spaltet, mit alkalischer Bromlösung quantitativ Bromoform ab. Die dabei resultierende Säure ließ sich bis jetzt nicht analysenrein gewinnen.

#### Verbindung $C_{11}H_{18}O_3$ .

Säuert man die durch Äther von neutralen Produkten befreite alkalische Oxydationslauge an, nimmt die Säuren in Äther auf, befreit den Äther durch Schütteln mit Bicarbonat von den starken Säuren und siedet ihn dann ab, so bleibt ein Öl zurück, aus dem sich nach einiger Zeit Krystalle absetzen. Man saugt diese ab und krystallisiert sie einmal aus Benzol um, aus dem sie mit unscharfem Schmelzpunkt krystallisieren, da sie Krystallbenzol enthalten. Aus Wasser krystallisieren sie mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser und haben wasserfrei den Schmp. 122°.

0.1562 g Subst.: 0.3827 g  $CO_2$ , 0.1267 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{18}O_3$ . Ber. C 66.66, H 9.09.

Gef. » 66.83; » 9.08.

0.7591 g Subst.: 0.0322 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{18}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.35. Gef.  $H_2O$  4.24.

Der Körper ist gegen Permanganat ziemlich beständig. Aus heißer Natronlauge kommt er unverändert wieder heraus. Möglicherweise liegt ein beim Ansäuern der alkalischen Oxydationsflüssigkeit aus irgend einer Oxydationssäure entstandenes Zersetzungsprodukt vor. Mit  $C_{14}H_{22}O_4$  zusammengeschmolzen gibt  $C_{11}H_{18}O_3$  starke Depression. Ein Derivat ließ sich nicht erhalten.

#### Oxydation bei 100°.

Oxydiert man die bei der Oxydation von Caryophyllen erhaltenen flüssigen Säuren mit Permanganat bei 100° weiter, bis die Farbe des

Permanganats einige Zeit bestehen bleibt, so erhält man eine Säure vom Schmp.  $143^{\circ}$  (aus Essigester und Benzin).

0.2067 g Sbst. verbrauchten 28.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, während sich für eine zweibasische Säure  $C_6H_{10}O_4$  28.32 ccm berechnen.

Der Schmelzpunkt der Anilsäure liegt bei  $186^{\circ}$ .

Nach Schmelzpunkt, Titration und Schmelzpunkt der Anilsäure scheint  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure vorzuliegen.

#### Oxydation mit Ozon.

10 g Caryophyllen wurden in Chloroformlösung 4 Stunden mit einem lebhaften Strom von Ozon behandelt. Ein Teil wurde im Platinschiffchen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz eingedampft und analysiert.

0.1184 g Sbst.: 0.2516 g  $CO_2$ , 0.076 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{24}O_6$ . Ber. C 60.00, H 8.00.

$C_{15}H_{22}O_7$ . » » 57.32, » 7.01.

Gef. » 57.97, » 7.18.

Der Rest des Ozonides, mit Wasser gekocht, ergab nur Harze.

Holzminden, 11. März 1909. Laboratorium von Haarmann & Reimer.

### 161. Einar Biilmann und Johannes Witt: Organische Quecksilberverbindungen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 11. März 1909.)

In einer Mitteilung dieser Berichte<sup>1)</sup> haben die HHrn. Schrauth und Schoeller zwei Verfahren zur Darstellung eines Oxyquecksilber-essigsäure-anhydrids angegeben. Bei einer Nachprüfung eines derselben welche die Verfasser als besonders bequem anpreisen, erhielten wir Ergebnisse, welche mit den Angaben der Verfasser so wenig übereinstimmen, daß es uns angemessen scheint, sie nicht unerwähnt zu lassen.

Die Verfasser geben an, daß bei der Einwirkung von Malonsäuremethylester auf Mercurioxyd ein Quecksilber-dimalonsäuremethylester entstehe, der beim Verseifen und Ansäuern in ein Anhydrid der Oxyquecksilberessigsäure verwandelt wird. Als besonders bequemes Verfahren für die Gewinnung dieser, von den Verfassern als »poly-peptidartig« interpretierten Verbindung, wird es (l. c., Seite 2093) em-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 2087 [1908].