

# 81. Ernst Deußen und Alfred Hahn: Beiträge zur Kenntnis der Monoterpene: Über Limonen und Carvon.

[Mitteilung a. d. Laborat. für angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 9. Februar 1910.)

An anderer Stelle<sup>1)</sup> wurde mitgeteilt, daß bei der Abspaltung von Salzsäure aus *d*-Limonen-nitrosochlorid mit Natriumalkoholat neben dem bekannten *l*-Carvoxim in geringerer Menge ein neues Carvoxim vom Schmp. 58° und  $[\alpha]_D = +68.3^\circ$  erhalten werden kann, welches einen bei 77° schmelzenden Benzylester liefert; das Oxim wurde als  $\beta$ -Carvoxim bezeichnet, das bekannte dagegen als  $\alpha$ -Carvoxim. Diese Untersuchungen wurden fortgeführt und ergaben Folgendes:

Das *d*-Limonennitrosochlorid ein Gemisch von zwei isomeren Nitrosochloriden ist, so war es von Interesse zu prüfen, ob *d*- $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrosochlorid das gleiche  $\beta$ -Carvoxim liefern oder vielleicht nur das  $\beta$ -Nitrosochlorid. Deshalb wurde das *d*-Limonennitrosochlorid nach dem Wallachschen Verfahren<sup>2)</sup> in die beiden Isomeren zerlegt. Das gereinigte  $\alpha$ -Produkt schmolz bei 103°, die  $\beta$ -Verbindung bei 104–105°. Die Salzsäure-Abspaltung und die weitere Behandlung der Reaktionsprodukte wurden in der an anderer Stelle<sup>3)</sup> angegebenen Weise vorgenommen. Es zeigte sich, daß sowohl  $\alpha$ - als auch  $\beta$ -Limonennitrosochlorid das gleiche  $\beta$ -Carvoxim lieferten. Ein analoges, übereinstimmendes Verhalten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrosochlorids hatte Wallach<sup>4)</sup> schon bei der Darstellung des Limonennitrolamins aus den Nitrosochloriden beobachtet.

Da *d*- und *l*-Limonen optische Antipoden sind, lag es nahe, von *l*-Limonen ausgehend, die dem neuen *d*- $\beta$ -Carvoxim entsprechende *l*- $\beta$ -Verbindung darzustellen.

Aus einem von Schimmel und Cie. bezogenen *l*-Limonen ( $[\alpha]_D = -114^\circ$ ) wurde *l*-Limonennitrosochlorid gewonnen und in der früher angegebenen Weise weiter verarbeitet. Auch hierbei entstand neben dem bekannten *d*-Carvoxim (Schmp. 72°) ein Öl, aus welchem nach entsprechender Behandlung durch Benzoylieren (nach Schotten-Baumann) ein leicht löslicher neuer Benzylester vom Schmp. 76–77° erhalten werden konnte. Eine 2.299-prozentige Lösung in Benzol zeigte ein  $[\alpha]_D = -73.58^\circ$ . In Anbetracht des recht knappen Materials stimmt dieser Wert ziemlich gut mit dem für das *d*- $\beta$ -Benzoylcarvoxim

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **369**, 60 [1909].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **252**, 106 [1889].

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **252**, 113–123 [1889]; **270**, 180–188 [1892].

erhaltenen ( $[\alpha]_D = +75.28^\circ$ ) überein. Dieser aus *l*-Limonennitrosochlorid gewonnene Benzoyl ester möge als *l*- $\beta$ -Benzoylcarvoxim bezeichnet werden. Durch Verseifen dieses Esters mit der berechneten Menge alkoholischen Kali wurde das bei  $56-57^\circ$  schmelzende, leicht lösliche Carvoxim (*l*- $\beta$ -Carvoxim) regeneriert, welches in alkoholischer Lösung das polarisierte Licht deutlich nach links drehte. Wegen Materialmangels konnte das spezifische Drehungsvermögen nicht bestimmt werden.

Um die beiden Carvoximbenzoyl ester vom Schmp.  $76-77^\circ$  auf ihr Isomerieverhältnis zu einander zu untersuchen, haben wir gleiche Mengen der *d*- und *l*-Verbindung gemischt. Durch Krystallisation aus verdünnten Alkohol wurden viereckige Täfelchen vom Schmp.  $55-56^\circ$  erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt also niedriger als derjenige der aktiven Komponenten (Schmp.  $77^\circ$ ). Obwohl wegen Materialmangels die optische Drehung nicht ermittelt wurde, so ist doch als ziemlich sicher anzunehmen, daß die Krystalle vom Schmp.  $55-56^\circ$  das racemische Produkt, also das *i*- $\beta$ -Benzoylcarvoxim, darstellen.

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß die beiden  $\beta$ -Carvoxime in gleicher Weise optische Antipoden sind wie die beiden  $\alpha$ -Carvoxime.

#### Über Limonen-nitrolanilide.

##### a) Isolierung des dem Rechts-Limonen- $\alpha$ - und - $\beta$ -nitrolanilid zugrunde liegenden Carvoxims.

Nach Wallach<sup>1)</sup> zerfällt Rechts-Limonen- $\alpha$ -nitrolanilid beim Erhitzen auf  $130-140^\circ$  im Vakuum in Anilin und ein »carvoximhaltiges Produkt«. Sicher ist dies noch nicht nachgewiesen worden. Das Vorhandensein von Carvoxim schloß dieser Forscher daraus, daß sich beim Erwärmen des Kolbenrückstandes mit verdünnter Schwefelsäure ein deutlicher Carvongeruch bemerkbar machte. Etwas anders verhält sich nach Wallach Rechts-Limonen- $\beta$ -nitrolanilid bei entsprechender Behandlung; zwar bildet sich auch hier Anilin, aber nebenher entwickelte sich ein deutlicher Isonitrilgeruch.

Von dem Gedanken ausgehend, daß man beim Erhitzen aus dem  $\alpha$ -Anilid das *l*- $\alpha$ -Carvoxim und aus dem  $\beta$ -Anilid das neue *d*- $\beta$ -Carvoxim erhalten könnte, wurden diese Wallachschen Versuche in ein wenig veränderter Weise wiederholt<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **270**, 186 [1892].

<sup>2)</sup> Zur größeren Sicherheit wurden die Versuche von dem einen uns (Deußen) zusammen mit Hrn. cand. Ziem nochmals ausgeführt.

### Rechts-Limonen- $\alpha$ -nitrolanilid.

15–20 g wurden bei 12 mm Druck im Ölbade auf 140° erhitzt. Nach einer Viertelstunde ging bei ca. 80° allmählich ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das im wesentlichen aus Anilin bestand. Nach einiger Zeit wurde die Ölbadtemperatur gegen 180° gesteigert. Die jetzt übergelassenen Anteile wurden immer dickflüssiger und wurden getrennt aufgefangen. Unter gewissen, bis jetzt aber noch nicht genau festgestellten Bedingungen erstarrte das dickflüssige Öl zu Krystallen. Die abgepreßten Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert und schmolzen bei 72–73°. Blieben jedoch die öligen Anteile trotz starker Abkühlung flüssig, so wurden sie nach Schotten-Baumann benzoyliert. Schmelzpunkt der Benzoylverbindung: 96°. Die Schmelzpunkte stimmen also mit denen des Carvoxims und seiner Benzoylverbindung überein. Da nun beide Verbindungen, in Benzol gelöst, polarisiertes Licht deutlich nach links drehen, so unterliegt es keinem Zweifel, daß beim Erhitzen aus Rechts-Limonen- $\alpha$ -nitrolanilid *l*- $\alpha$ -Carvoxim erhalten wird.

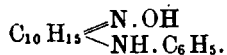
### Rechts-Limonen- $\beta$ -nitrolanilid.

Die Erhitzung dieser Verbindung wurde in analoger Weise durchgeführt. Hierbei war, wie schon von Wallach beobachtet worden ist, ein deutlicher Isonitrilgeruch wahrzunehmen. Anilin war wiederum in den zuerst übergelassenen Anteilen nachzuweisen; die bei höherer Temperatur destillierten konnten leichtern zum Erstarren gebracht werden, als dies beim  $\alpha$ -Anilid der Fall war. Von Bedeutung ist, daß die erhaltenen Krystalle aus *l*- $\alpha$ -Carvoxim bestanden.

Rechts-Limonen- $\alpha$ - und - $\beta$ -nitrolanilid verhalten sich demnach beim Erhitzen im wesentlichen gleich.

### b) Versuche, die Oximidogruppe der Limonen-nitrolanilide nachzuweisen<sup>1)</sup>.

Die Terpennitrolamine werden des öfteren so formuliert:



Der Nachweis einer Oximidogruppe wurde durch Benzoylieren und durch Acetylieren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Rechts-Limonennitrosochlorid versucht. Hierbei konnte neben Benzanilid (bezw. Acetanilid) nur *l*- $\alpha$ -Carvoxim (Schmp. 72–73°) isoliert werden.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anilid geben also die gleichen Reaktionsprodukte.

<sup>1)</sup> Vergl. Inaug.-Diss. von Hrn. A. Hahn, Leipzig 1909.

Über das Verhalten einiger Carvon-Derivate beim Erhitzen.

Beim Umkrystallisieren von *l*- $\alpha$ -Carvoxim, das aus Limoneunitroschlorid durch Salzsäure-Abspaltung gewonnen worden war, wurde die Beobachtung gemacht, daß neben Carvoxim vom Schmp. 72° in geringer Menge sich viereckige Täfelchen vom Schmp. 74–75° und von vermindertem Drehungsvermögen zeigten. Es wurde deshalb reines *l*- $\alpha$ -Carvoxim in alkoholischer oder Ligroinlösung mehrere Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Es konnten hierbei in größerer Menge die viereckigen Täfelchen isoliert werden, die gereinigt bei 92–93° schmolzen und in Benzollösung nur eine ganz schwache Linksdrehung zeigten. Eine *N*-Bestimmung bewies, daß *i*-Carvoxim vorlag. Aus diesem Oxim wurde nach Schotten-Baumann der Benzoyl ester dargestellt: Schmp. 105° und optisch inaktiv. Hieraus ergibt sich, daß *l*-Carvoxim bei höherer Temperatur inaktiviert wird. Diesem Verhalten des Carvoxims ist es wohl zuzuschreiben, daß in der Literatur<sup>1)</sup> der Schmelzpunkt bisweilen zu 74° angegeben wird.

In gleicher Weise läßt sich auch *l*-Hydrochlor-carvoxim durch Erhitzen in methylalkoholischer Lösung inaktivieren. Das Ausgangsprodukt (dargestellt nach Goldschmidt)<sup>2)</sup> schmolz bei 135–136°, das inaktivierte bei 126°. Diese Inaktivierung von Hydrochlorcarvoxim bei höherer Temperatur scheint die Beobachtung Goldschmidts<sup>3)</sup>, daß der Schmelzpunkt des aus heißem Ligroin umkrystallisierten *l*-Hydrochlorcarvoxims bei 132.5° liegt, gut zu erklären.

Zu den weiteren Versuchen wurden *l*- $\alpha$ -Carvoxim-benzoyl ester und -phthalylester benutzt; der letztere wurde neu dargestellt durch Einwirkung von Phthalylchlorid auf Carvoxim nach Schotten-Baumann, er schmolz bei 121° (unter Zersetzung)<sup>3)</sup>.

Die Inaktivierungsversuche wurden in alkoholischer und in Benzollösung vorgenommen. Es zeigte sich, daß die Verbindungen fast vollständig unverändert geblieben waren. Die Ursache wird darin zu suchen sein, daß diese Carvoximäther nicht mehr die freie N. OH-Gruppe mit dem leicht beweglichen Wasserstoff-Atom besitzen, wie es bei Carvoxim und Hydrochlorcarvoxim der Fall ist.

Über die Bromierung von Carvoxim-benzoyl ester.

Die Beobachtung, daß die Ester des Carvoxims sich beständiger erwiesen als das Carvoxim selbst, führte dazu, die Bromierung des

<sup>1)</sup> v. Baeyer, diese Berichte **27**, 813 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 1732 [1885].

<sup>3)</sup> Der ebenfalls neu dargestellte *i*-Carvoxim-phthalylester schmilzt bei 130°. Näheres s. Inaug.-Diss. von Hrn. Hahn, Leipzig 1909.

leicht zugänglichen *l*- und *d*- $\alpha$ -Benzoylcarvoxims vorzunehmen, da wie bekannt Tilden und Shenstone<sup>1)</sup> bei analogen Versuchen am Carvoxim zu keinem durchsichtigen Ergebnis gekommen waren; sie erhielten ein halbkristallinisches Dibromid, das nicht weiter charakterisiert wurde. Bromiert wurden die Benzoylcarvoxime wie folgt: Zu je 2 g, in 10 ccm Eisessig gelöst, wurde unter Eiskühlung und Umschütteln der Lösung tropfenweise die für 4 Atome berechnete Menge Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, gegeben. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in Eiswasser gegossen; es entstand sofort ein weißer voluminöser Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Die Verbindung wurde aus heißem Benzol-Ligroin umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war bei beiden Bromierungsprodukten derselbe, nämlich 135—136°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug sowohl bei *l*- wie bei *d*-Benzoylcarvoxim ca. 95 %. Daß 4 Atome Brom im Molekül aufgenommen wurden, zeigt die folgende Analyse.

a) *l,d*-Tetrabrom- $\alpha$ -carvoxim-benzylester, dargestellt aus *l*- $\alpha$ -Benzoylcarvoxim vom Schmp. 96°.

0.1209 g Subst.: 0.1576 g AgBr = 54.13% Br (ber. 54.33%).

Eine 9.9375-prozentige Lösung in Benzol besaß eine spez. Drehung von + 25.97°. Die optische Aktivität ist also der des Ausgangsmaterials entgegengesetzt.

b) *R,l*-Tetrabrom- $\alpha$ -carvoxim-benzylester, dargestellt aus *d*- $\alpha$ -Benzoylcarvoxim vom Schmp. 96°. Eine 5.6233-prozentige Lösung in Benzol zeigte  $[\alpha]_D = -25.51^\circ$ ; die Drehung ist der des Ausgangsmaterials entgegengesetzt.

Die beiden Bromierungsprodukte besitzen gleich starkes, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen und sind als optische Antipoden anzusprechen. Ein weiterer Beweis hierfür wurde dadurch erbracht, daß gleiche Teile von diesen Tetrabromprodukten, in Benzol gelöst, sich optisch inaktiv verhielten. Der Schmelzpunkt der inaktiven Verbindung: 138°.

#### Anhang.

Bemerkungen zu E. Richters Arbeit: Zur Kenntnis des Möhrenöls, des ätherischen Öles von *Daucus Carota* L.<sup>2)</sup>

Auf S. 401—403 dieser Arbeit wird der Nachweis von Pinen und Limonen eingehend geschildert. Aus Fraktion I konnte dieser Forscher Pinen und aus Fraktion II Limonen isolieren. Beide Fraktionen drehen nach Richters Angaben (S. 400) das polarisierte Licht deutlich nach links; aus der ersten gewinnt er durch Anlagerung von

<sup>1)</sup> Jahres-Berichte 1877, 429. <sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 247, 391 u. ff. [1909].

NOCl ein Nitrosochlorid. Hierbei sagt er S. 401 Folgendes: »Nach Wallach<sup>1)</sup> erhält man nicht sogleich ein reines Präparat, sondern ein Gemenge von zwei isomeren, durch ihre physikalischen Eigenschaften sich wesentlich von einander unterscheidenden Körpern«. Die zitierte Stelle bezieht sich auf die Gewinnung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Limonen-nitrosochlorid. Daran nun anschließend teilt Richter die Darstellung des Nitrolbenzylamins mit, das bei 124° schmilzt (Schmelzpunkt des Pinennitrolbenzylamins).

Auffallend ist hier wieder, daß die Fußnote<sup>2)</sup> bei der Darstellung dieser Nitrolbase sich nicht auf Pinennitrolbenzylamin bezieht, sondern auf Limonennipеридид. Zur weiteren Charakterisierung des bei 124° schmelzenden (Pinen-) Nitrolbenzylamins stellt Richter aus frisch destilliertem Pinen ( $[\alpha]_D = +2.94^\circ$ ) Nitrosochlorid dar und hieraus Nitrolbenzylamin (Schmp. 123—124°). Beide Präparate erwiesen sich als identisch. Hieraus zieht nun Richter den auffallenden Schluß (S. 403 und 412), daß in der I. Fraktion bezw. in dem untersuchten Möhrenöle *d*-Pinen enthalten ist. Auf Grund des angeführten Versuchsmaterials wäre meines Erachtens nach der Schluß zu ziehen, daß *l*-Pinen ein Bestandteil des von Richter untersuchten Möhrenöls ist, da die pinenhaltige I. Fraktion das polarisierte Licht deutlich nach links dreht.

Schließlich mag kurz darauf hingewiesen werden, daß auch der Limonen-Nachweis nicht ganz frei von kleinen Ungenauigkeiten ist. Bei der Einwirkung von Piperidin auf Limonennitrosochlorid entsteht, wie ja bekannt, ein Gemisch von zwei isomeren Piperididen; statt dessen teilt Richter nur mit, daß das Nitrosochlorid in ein bei 103—106° unscharf schmelzendes Piperidid verwandelt wurde.

Ausführlicher werden diese Richterschen Untersuchungen an anderer Stelle in einer Arbeit besprochen werden, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. cand. Philipp ausgeführt habe. Deußen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 110.

<sup>2)</sup> Arch. d. Pharm. 247, 402 [1909].