

Ich bin mit dem Studium der wichtigsten Derivate und Metamorphosen der dibenzylirten Essigsäure beschäftigt und hoffe, bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, im Juli 1873.

**297. Aug. Kekulé und A. Fleischer: Untersuchungen über einige Körper der Camphergruppe. — Carvol und Carvacrol.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Aus dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Kümmelöls (*carum carvi*) hat Schweizer<sup>1)</sup> schon 1841 durch verschiedene Agentien eine Substanz dargestellt, die er als Carvacrol bezeichnete und durch die Formel:  $C_{40}H_{56}O_3$  (alt) ausdrückte. Nachdem dann Claus das in unserer vorigen Mittheilung erwähnte Camphokreosot beschrieben hatte, ohne jedoch seine Zusammensetzung festzustellen, sprach Schweizer<sup>2)</sup> in einem an Erdmann gerichteten Briefe, freilich nur der Aehnlichkeit des Geruches wegen und ohne eine Analyse auszuführen, die Ueberzeugung aus, das Carvacrol und das Camphokreosot seien derselbe Körper. Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Kümmelöls, aus welchem das Carvacrol gebildet wird, war damals noch nicht isolirt worden. Völckel<sup>3)</sup> stellte denselben zuerst durch fraktionirte Destillation dar, nannte ihn Carvol und legte ihm die Formel  $C_{30}H_{21}O_3$  (alt) bei; dem daraus entstehenden Carvacrol gab er die Formel  $C_{30}H_{20}O_2$ . Inzwischen hatte Varrentrapp<sup>4)</sup> das Carvol durch Zersetzung seiner krystallisirten Verbindung mit Schwefelwasserstoff in reinem Zustand gewonnen und seine Zusammensetzung:  $C_{10}H_{14}O$  (neu) festgestellt. Nachdem dann Gerhardt<sup>5)</sup> die Vermuthung ausgesprochen hatte, das Carvacrol sei wohl nur isomer mit Carvol, wurde von allen späteren Autoren, ohne dass weiter über diese Substanzen gearbeitet worden wäre, dem Carvol und dem Carvacrol die empirische Formel:  $C_{10}H_{14}O$  beigelegt und das Camphokreosot für identisch mit Carvacrol erklärt. In neuerer Zeit ist, abgesehen von einer vorläufigen Notiz von Arndt<sup>6)</sup>, so weit wir wissen, über diese Körper nichts veröffentlicht worden.

In einer früheren Mittheilung<sup>7)</sup> haben wir gezeigt, dass das

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. XXIV, 257.

<sup>2)</sup> ibid. XXVI, 118.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. LXXXV, 246.

<sup>4)</sup> Handwörterbuch. 2. Aufl. II, 2. 818.

<sup>5)</sup> *Traité III*, 615.

<sup>6)</sup> Diese Berichte I, 203.

<sup>7)</sup> Diese Berichte VI, 934.

Camphokreosot in der That ein dem Cymol entsprechendes Phenol und dass es identisch mit dem aus Cymolsulfosäure entstehenden Oxycymol ist. Inzwischen haben wir auch das Carvol und namentlich das Carvacrol einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Das Carvol kann allerdings durch fraktionirte Destillation des Kümmelöls fast völlig rein erhalten werden; es siedet bei  $224^{0.5}$  bis  $225^0$ ; man erhält es jedoch leichter in reinem Zustand, wenn man, nach Varrentrapp's Vorschrift, die krystallinische Schwefelwasserstoffverbindung darstellt und diese durch alkoholische Kalilösung zerlegt. Wenn man dabei die Vorsicht gebraucht, die alkoholische Kalilösung nur bei gewöhnlicher Temperatur und nur kurze Zeit einwirken zu lassen, bevor man mit Wasser fällt, so destillirt nahezu die Gesamtmenge des abgeschiedenen Carvols zwischen  $224^0$  und  $225^0$  über.

Zur Umwandlung des Carvols in Carvacrol haben wir uns der krystallisirten Orthophosphorsäure bedient, welche jetzt aus der Fabrik von Schering bezogen werden kann. Da wir von dem Gedanken ausgingen, die Phosphorsäure müsse eine fermentartige Wirkung ausüben, indem sie unter intramolekularer Umlagerung einen leicht zersetzbaren und sofort wieder zerfallenden Aether erzeuge, so haben wir stets nur kleine Mengen von Phosphorsäure in Anwendung gebracht. Als wir 50 Gr. Carvol mit 10 Gr. Phosphorsäure erwärmten, trat bald ein knisterndes und dann prasselndes Geräusch ein, die Masse gerieth in stürmisches Sieden und ein beträchtlicher Theil wurde durch den Rückflusskühler herausgeschleudert. Wir verminderten daher zunächst die Menge der Phosphorsäure. Bei Anwendung von 5 Gr. auf 50 war, obgleich die Flamme bei Beginn der Reaction entfernt wurde, die Einwirkung so lebhaft, dass der Kolben unter heftiger Explosion zersprang; ein Beweis, dass bei dieser Reaction, die im Endresultat als molekulare Umlagerung erscheint, eine ungemein grosse Menge von Wärme in Freiheit gesetzt wird. Bei späteren Operationen haben wir dann das Carvol mit Carven verdünnt, oder geradezu Kümmelöl in Anwendung gebracht. Das gebildete Carvacrol wurde stets durch Auflösen in Kali, Fällen mit Säure und Destillation gereinigt.

Das Carvacrol siedet bei  $232 - 232^{0.5}$  (bei  $236.5 - 237^0$ , wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf). Es ist in allen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Oxycymol (und Camphokreosot) identisch. Mit Dreifach- und mit Fünffach-Schwefelphosphor erzeugt es Cymol und Thiocymol. Bei Anwendung von Dreifach-Schwefelphosphor wird fast nur Cymol, bei Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor etwas mehr Thiocymol erhalten. Auch das Carvol wird von Schwefelphosphor leicht angegriffen; die Reaction ist sogar ungemein lebhaft. Dreifach-Schwefelphosphor liefert fast nur Cymol; Fünffach-Schwefelphosphor erzeugt auffallender Weise fast nur Thiocymol. Das Cymol

aus Carvol und aus Carvacrol giebt bei der Oxydation gewöhnliche Toluylsäure (Schmelzp. 175—176<sup>o</sup>) und bei weiterer Oxydation Terephtalsäure. Das Thiocymol aus beiden Substanzen wurde sorgfältig mit dem aus Campher dargestellten verglichen; es giebt dieselben charakteristischen Metallverbindungen; das in Nadeln krystallisierende und in kaltem Alkohol schwer lösliche Quecksilbersalz schmolz in allen Fällen bei 108.5—109<sup>o</sup>. An der Identität des Carvacrols mit dem früher beschriebenen Oxycymol kann also nicht gezweifelt werden.

Das Oxycymol (Carvacrol) ist nun isomer mit dem Thymol. Da beide sich von demselben Cymol herleiten<sup>1)</sup>, so repräsentiren sie die zwei nach der Theorie möglichen Modificationen des Oxycymols. In welchem der beiden Körper sich der Wasserrest in der Nähe des Propyls, in welchem er sich in der Nähe des Methyls befindet, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Da das Thymol nach Engelhardt's und Latschinoff's Versuchen beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Propylen abspaltet und  $\gamma$ -Kresol erzeugt, so haben wir das Carvacrol zunächst mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt. Auch hier tritt, wenn auch erst bei höherer Temperatur, Zersetzung ein; es entweicht reines Propylen, aus dem ein Bromid erhalten wurde, welches vollständig bei 142<sup>o</sup> überdestillirte; der Rückstand liefert nach Behandlung mit schmelzendem Kali ein bis jetzt nicht näher untersuchtes Kresol.

Das Thymol giebt bei Behandlung mit Natrium und Kohlensäure die bei 120<sup>o</sup> schmelzende Thymotinsäure; aus dem Carvacrol wird durch dieselbe Reaction eine isomere Oxycymolcarbonsäure erhalten:  $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH \cdot CO_2H$ , welche nach dem für synthetisch dargestellte Oxysäuren gebräuchlichen Nomenklaturprincip als Carvacrotinsäure bezeichnet werden könnte. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, krystallisirt aus heisser Lösung in langen glatten Nadeln, sublimirt unverändert und schmilzt bei 133—134<sup>o</sup>. Mit Eisenchlorid giebt sie, wie die Salicylsäure und alle nach Kolbe's Reaction dargestellten Oxysäuren, eine blaue Farbreaction.

Durch oxydirende Agentien haben wir bis jetzt, ausser Oxalsäure, weder aus Carvol noch aus Carvacrol wohlcharakterisirte Produkte erhalten können. Wird das Carvacrol (Oxycymol) anhaltend mit Kalihydrat geschmolzen, so entstehen zwei Säuren, die stark an die beiden Säuren erinnern, welche Flesch<sup>2)</sup> durch Schmelzen der bei Oxydation des Thiocymols entstehenden Sulfotoluylsäure mit Kali erhielt; die Bildung einer Oxytoluylsäure und einer Oxyterephtalsäure könnte in der That durch normale Reactionen erfolgen.

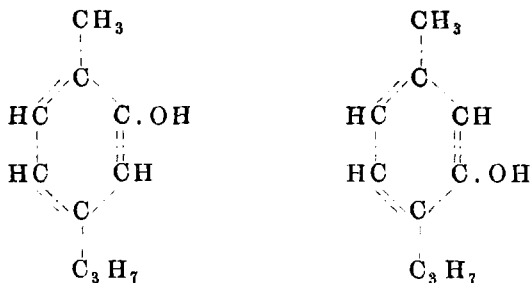
Von Phosphorsuperchlorid wird das Oxycymol (Carvacrol) in der-

1) Vgl. Fittica, diese Berichte VI, 938.

2) Diese Berichte VI, 481.

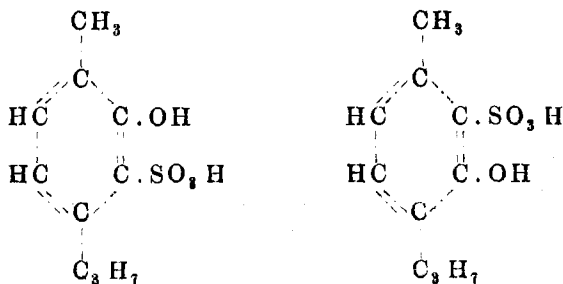
selben Weise angegriffen wie die einfacheren Phenole; aus einem Mol. wird Chlorcymol erzeugt, während drei weitere Moleküle mit dem gebildeten Phosphoroxychlorid einen bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung flüchtigen, festen und krystallisirbaren Phosphorsäureäther erzeugen. Bei Ausführung dieser Reaction haben wir selbstverständlich auf 4 Mol. Oxycymol nur 1 Mol. Phosphorsuperchlorid verwendet und auch die Anwendung von Phosphoroxychlorid als Verdünnungsmittel vermieden und wohl deshalb glattere Resultate erzielt als diejenigen, zu welchen Carstanzjen<sup>1)</sup> bei entsprechender Behandlung des isomeren Thymols gelangt war. Das Chlorcymol siedet bei 214°; es liefert bei der Oxydation eine bei 184—186° schmelzende Monochlortoluylsäure. Ein weiteres Studium dieser und der entsprechenden bromhaltigen Säure und ein Vergleichen mit den in anderer Weise dargestellten substituirtten Toluylsäuren verspricht, ebenso wie ein näheres Studium der verschiedenen Kresole, über die Stellung der Hydroxyle in dem Thymol und dem isomeren Carvacrol Aufschluss zu geben.

Die Sulfosäure des Oxycymols (Carvacrols) ist fest und krystallisirbar; auch ihre Salze können, und zum Theil schön krystallisiert erhalten werden. Wird diese Sulfosäure mit Braunstein (oder Kaliumchromat) und verdünnter Schwefelsäure erbitzt, so destilliren mit den Wasserdämpfen reichliche Mengen von Thymol über. Das so entstehende Thymochinon ist identisch mit dem aus Thymol dargestellten, es schmilzt bei 46°, liefert ein bei 139—140° schmelzendes Hydrochinon u. s. w. Diese Identität der aus den beiden isomeren Oxycymolen: Thymol und Carvacrol entstehenden Chinone könnte auf den ersten Blick auffallend erscheinen; sie erklärt sich indessen leicht und war sogar im Voraus erwartet worden. Die beiden von demselben Cymol sich herleitenden Oxycymole können durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Die aus ihnen entstehenden Sulfosäuren sind, aller Wahrscheinlichkeit nach, wenigstens in der Hauptmenge so zusammengesetzt:

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chemie CXI, 64.



Wenn jetzt durch Oxydation an die Stelle des Schwefelsäurerestes Sauerstoff gebracht wird, so muss aus beiden dasselbe Chinon entstehen<sup>1)</sup>).

Die Bildung desselben Cymochinons aus den beiden isomeren Oxycymolen gestattet nun weiter nicht uninteressante Schlüsse auf die Constitution des Cymochinons und wohl aller Cbinone. Wenn man nämlich zunächst von der jetzt gebräuchlichen Benzolformel und dann weiter von der Ansicht ausgeht, die Terephtalsäure und die gewöhnliche Toluylsäure seien 1, 4, so ergibt sich, dass im Cymochinon und dem Hydrocymochinon die beiden Sauerstoffatome sich sicher nicht in der 1, 3-Stellung befinden, denn so könnte nie eine Identität der Cymochinone von verschiedener Herkunft erreicht werden. Will man also allen Chinonen eine ähnliche Constitution zuschreiben, so folgt, dass auch für das gewöhnliche Chinon und Hydrochinon die 1, 3-Stellung, welche dermalen von vielen Chemikern, die über die Ortsfrage geschrieben haben, für die wahrscheinlichste gehalten wird, ausgeschlossen ist. Es bliebe also für die Chinone noch die Wahl zwischen den Stellungen 1, 2 und 1, 4. Soll endlich, gewisser Bildungsweisen wegen, so wie es jetzt von den meisten Chemikern geschieht, dem Resorcin die Stellung 1, 4 zugeschrieben werden, was jedoch mit Sicherheit nicht nachgewiesen ist, so müsste für das Hydrochinon die Stellung 1, 2 angenommen werden.

Ueber weitere Versuche, die wir mit dem Carvol und auch mit dem Carven angestellt haben, werden wir später berichten. Sollte das Carvol, nach der in einer früheren Mittheilung schon ausgesprochenen Vermuthung, dem Aethylenoxyd ähnlich constituirt sein, so stünde es gewissermaassen in der Mitte zwischen dem Carvacrol

<sup>1)</sup> Es mag bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Bildung geringer Mengen von Chinon bei der Oxydation des Phenols nicht grade besonders auffallend ist; man darf annehmen, dass durch die Schwefelsäure zunächst Phenolsulfosäure erzeugt wird, die dann zur Bildung des Chinons Veranlassung giebt. Dadurch erscheint es jedoch wahrscheinlich, dass wenigstens kleine Mengen der in die Hydrochinonreihe gehörigen Sulfonsäure gebildet werden. In ähnlicher Weise lässt sich wohl auch das Auftreten von Chinon bei Oxydation von manchen Benzolbiderivaten erklären, welche nicht in die Chinonreihe gehören.

und dem Thymol; es wäre Hoffnung vorhanden, es auch in Thymol umzuwandeln und die beiden isomeren Oxycymole in einander überzuführen.

**298. J. de Santos e Silva: Ueber die Brom-camphocarbonsäure.**  
(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Aug. Kekulé.)

Baubigny<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren gezeigt, dass der Campher, wenn er in siedender Toluollösung mit Natrium behandelt wird, eine höchst eigenthümliche Umwandlung erfährt. Aus einem Theil entsteht ein Natriumsubstitutionsproduct, während ein anderer Theil zu Borneol, resp. der Natriumverbindung des Borneol reducirt wird. Behandelt man das entstehende Magma mit Kohlensäure, so werden zwei Natronsalze gebildet: das leicht zersetzbare Salz der Borneol-Kohlensäure und das beständigere Salz der Camphocarbonsäure. Man kann so leicht Borneol darstellen und ausserdem die durch eine wahre Synthese gebildete Camphocarbonsäure, die zum Campher in derselben Beziehung steht wie die Benzoessäure zum Benzol, und deren Bildung völlig der von Kolbe aufgefundenen Synthese der Salicylsäure entspricht.

Es schien mir von Interesse, einige Abkömmlinge dieser seither nicht weiter bearbeiteten Camphocarbonsäure näher zu untersuchen. In Betreff der Camphocarbonsäure selbst bemerke ich nur, dass die wässrige Flüssigkeit, aus welcher das Borneol durch mehrtägiges Stehen sich vollständig abgeschieden hat, nach Zusatz von Salzsäure die Camphocarbonsäure direkt nur absetzt, wenn sie sehr concentrirt ist, dass aber verdünntere Lösungen die Camphocarbonsäure erst bei längerem Stehen abscheidet, dann aber in grossen zu Gruppen vereinigten Krystallen. Eindampfen der wässrigen Lösung der Camphocarbonsäure ist zu vermeiden, aber die Säure kann der wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden. Den Schmelzpunkt der Camphocarbonsäure fand ich bei 118—119<sup>0</sup>; dabei tritt jedoch Zersetzung in Campher und Kohlensäure ein.

Brom wirkt energisch und unter Entwicklung von Bromwasserstoff auf Camphocarbonsäure ein. Wenn die Masse sich erwärmt, so findet Zersetzung und Kohlensäureentwicklung statt; vermeidet man dagegen durch Abkühlen jede Temperaturerhöhung, so entweicht nur Bromwasserstoff. Wendet man auf 1 Mol. Camphocarbonsäure etwas mehr als 1 Mol. Brom an, so wird ein beim Stehen krystallinisch werdendes gelbliches Produkt erhalten, welches sich vollständig in verdünnter Kali- oder Natronlauge löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [IV] XIX, 221.