

**437. Heinrich Goldschmidt und Robert Zürer:
Ueber das Carvoxim.**

(Zweite Mittheilung.)

[Eingegangen am 10. August.]

Vor Kurzem haben wir gezeigt¹⁾, dass das Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, aus Carvol mittelst Hydroxylamin erhalten, identisch ist mit dem aus den ätherischen Oelen der Limonengruppe gewonnenen Nitrosohesperiden. Wir haben, auf diese Beobachtung gestützt, die Ansicht ausgesprochen, dass das Limonen in naher Beziehung zum Carvol stehen müsse. Wir haben es nun versucht, die Constitution der Verbindung $C_{10}H_{16}NOCl$ aufzuklären, die bei der Umwandlung des Limonen in Carvoxim als Zwischenproduct erhalten wird. Sie entsteht bekanntlich, wenn Nitrosylchlorid in eine gut abgekühlte holzgeistige Lösung eines Oels der Limonengruppe geleitet wird¹⁾.

Tilden und Shenstone scheinen dieses Nitrosylchloridhesperidin als einfaches Additionsproduct aufzufassen, die Entstehung des Körpers wäre dann so zu verstehen, dass sich die beiden Radicale des Nitrosylchlorids, NO und Cl, an eine doppelte Bindung des Terpens anlagern.

Gegen diese Auffassung des Nitrosylchloridhesperidens spricht aber die leichte Ueberführbarkeit desselben in Carvoxim.

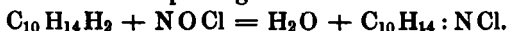
Wie wir gefunden haben, ist es gar nicht nöthig, wie Tilden und Shenstone angeben, den Körper $C_{10}H_{16}$, NOCl zu schmelzen, um zum Carvoxim zu gelangen, vielmehr gelingt diese Umwandlung weit glatter, wenn man das Nitrosylchloridhesperiden kurze Zeit mit Alkohol kocht. Wird die klare Lösung dann in Wasser gegossen, so scheidet sich ein Oel aus, das beim Stehenlassen, oder rascher mit einem Carvoximkrystall in Berührung gebracht, zu den für das Carvoxim charakteristischen Plättchen erstarrt. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 70—71°. Der Körper löste sich in Säuren und Alkalien, aus der mit Salzsäuregas behandelten methylalkoholischen Lösung wurde durch Wasser eine Substanz ausgefällt, die den Schmelzpunkt des Hydrochlorcarvoxims besass. Es war somit die glatte Entstehung von Carvoxim auf diesem Wege nachgewiesen. Diese lässt sich aber mit der Formel $C_{10}H_{16} \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ nicht in Einklang bringen, da bei der Ueberführung einer solchen Verbindung in das Carvoxim $C_{10}H_{16} \text{NOH}$ eine weitgehende Aenderung der Lagerung der Atome vor sich gehen müsste. Dass eine solche aber durch blosses Kochen mit Alkohol

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1729.

²⁾ Tilden und Shenstone, Journ. of the Chem. Soc. 1877, 554.

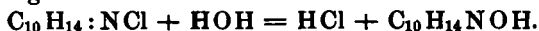
hervorgerufen werden könnte, ist äusserst unwahrscheinlich. Auch die Annahme, dass das Nitrosylchloridhesperiden beim Kochen mit Alkohol in das Terpen und Nitrosylchlorid zerfällt und diese dann bei höherer Temperatur unter Carvoximbildung auf einander reagieren, ist nicht statthaft, denn, wie Versuche ergeben haben, erhält man bei Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die Limonene bei höherer Temperatur kein Carvoxim, sondern nur harzartige Producte.

Wir stellen uns die Entstehung des Nitrosylchloridhesperidens in der Weise vor, dass das Nitrosylchlorid auf eine CH_2 -Gruppe des Limonens unter Wasserabspaltung einwirkt:



Dass dann aus dem Chlorimid, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NCl}$, eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClNO}$ entsteht, wäre auf zwei Arten möglich. Erstens einmal könnte sich das entstandene Wasser an das Chlorimid anlagern in der Weise, wie im Terpenhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{H}_2\text{O}$ und im Terpin, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(2\text{H}_2\text{O})$, Wassermoleküle gebunden sind. Der Körper wäre dann zu schreiben $(\text{HOH})\text{C}_{10}\text{H}_{14}:\text{NCl}$.

Andererseits wäre es aber auch möglich, dass das Chlorimid, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NCl}$, sofort durch das entstandene Wasser zerlegt wird nach der Gleichung:



Es würde also Carvoxim gebildet, das sich dann mit dem Chlorwasserstoff zu einem Hydrochlorcarvoxim, $(\text{HCl})\text{C}_{10}\text{H}_{14}:\text{NOH}$, vereinigen würde. Ein Hydrochlorcarvoxim, durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Carvoxim erhalten, das aber von dem Nitrosylchloridhesperiden total verschieden ist, haben wir schon in unserer letzten Mittheilung beschrieben. Mit diesem konnte das Nitrosylchloridhesperiden in der Weise isomer sein, dass die Elemente des Chlorwasserstoffs eine andere Stellung im Molekül einnehmen, was darum schon möglich ist, weil ja das Carvoxim zwei doppelte Bindungen besitzt, die Salzsäureanlagerung also an zwei verschiedenen Stellen stattfinden kann. Wenn aber ein derartiger Isomeriefall vorliegt, so muss in dem chemischen Verhalten von Hydrochlorcarvoxim und Nitrosylchloridhesperiden eine gewisse Analogie vorherrschen.

Wir haben zu dem Zweck die beiden Isomeren einer vergleichenden Untersuchung unterworfen, hierbei aber gefunden, dass sie durchaus verschiedenes Verhalten zeigen. Während im Hydrochlorcarvoxim das Vorhandensein einer Oximidogruppe bei allen Reactionen deutlich hervortritt, deutet nichts darauf hin, dass auch im Nitrosylchloridhesperiden eine solche enthalten sei.

Das Hydrochlorcarvoxim löst sich schon in kalter Natronlauge auf und wird durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt. Das Nitrosylchloridhesperiden ist in kalter Natronlauge total unlöslich, beim Kochen wird es vollständig zersetzt.

Hydrochlorcarvoxim reagirt mit Benzoylchlorid. Werden äquivalente Mengen dieser Körper in ätherischer Lösung schwach erwärmt, so verbleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine feste Verbindung, die aus Ligroin umkrystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 114—115° erhalten wird.

Der Analyse zufolge lag der Benzoyläther des Hydrochlorcarvoxims, $(\text{HCl})\text{C}_{10}\text{H}_{14}:\text{NO} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ vor.

0.1853 g Substanz gaben 0.0888 g Chlorsilber.

0.2383 g Substanz gaben 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 725 mm.

	Gefunden	Berechnet
Cl	11.85	11.62 pCt.
N	4.64	4.58 „

Das Nitrosylchloridhesperiden hingegen ist nicht im Stande, mit Benzoylchlorid zu reagiren. Auch gegen Acetylchlorid verhält es sich indifferent. Es löst sich zwar beim Erwärmen in letzterem auf, wird aber nach dem Verdunsten des Acetylchlorids unverändert wiedererhalten.

Das indifferente Verhalten des Nitrosylchloridhesperidens gegen Natronlauge und gegen Säurechloride spricht also dagegen, dass in dieser Verbindung die Oximidogruppe enthalten ist. Es bleibt daher wohl nichts anderes übrig, als provisorisch wenigstens die Chlorimidformel $(\text{HOH})\text{C}_{10}\text{H}_{14}:\text{NCl}$ anzunehmen. Dass das Chlor in dieser Verbindung erst bei höherer Temperatur durch Hydroxyl ersetzt wird, darf uns nicht Wunder nehmen, da ja in den analog constituirten Chinonchlorimiden das Chlor auch sehr fest an den Stickstoff gebunden ist. Die Entstehung des Carvoxims aus dem Körper $(\text{HOH})\text{C}_{10}\text{H}_{14}:\text{NCl}$ beim Kochen mit Alkohol ist so zu erklären, dass bei der höheren Temperatur zugleich Wasserabspaltung und Umwandlung des Chlorimids in die Oximidoverbindung erfolgt. Wird der Körper $(\text{HOH})\text{C}_{10}\text{H}_{14}:\text{NCl}$ in das Carvoxim durch Schmelzen übergeführt, so dürfte der Process wohl so verlaufen, dass sich Wasser abspaltet, dieses dann Carvoxim und Chlorwasserstoff erzeugt, und dass sich diese beiden zu dem salzsauren Carvoxim vereinigen:



Wir haben nämlich die Bildung von salzsaurem Carvoxim bei dem Schmelzprocess nachgewiesen. Wie schon Tilden und Shenstone angeben, muss man nach vollendeter Schmelzung des Nitrosylchloridhesperidens die Erwärmung unterbrechen, ehe Salzsäureentwicklung eintritt, da man sonst nur schmierige Producte erhält. Es ist also die Salzsäure noch in der geschmolzenen Masse vorhanden. Wenn man diese dann in Alkohol löst, zeigt die Lösung deutlich saure Reaction, und nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt Carvoxim. Die ge-

schmolzene Masse ist also offenbar salzsaures Carvoxim, dass durch den Alkohol in seine Componenten zerlegt wird.

Gelegentlich der Untersuchung des Nitrosylchloridhesperidens haben wir dasselbe auch der Bromirung unterworfen. Es wurde in Chloroform gelöst und so lange Brom unter Abkühlung zugetropft, als dasselbe noch absorhirt wurde. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine feste krystallinische Masse, die durch Waschen mit kaltem Alkohol, in dem sie fast unlöslich ist, rein weiss erhalten wurde. Sie besass den Schmelzpunkt 130—131°. Der Analyse zufolge kam ihr die Formel $C_{10}H_{16}NClBr_2O$ zu. Der Körper war also aus dem Nitrosylchloridhesperiden durch Anlagerung von zwei Bromatomen entstanden.

0.2901 g Substanz gaben 0.0137 g Silber und 0.4066 g Chlor- und Bromsilber. Dieses Gemenge wurde durch Erhitzen im Chlorstrom in Chlorsilber umgewandelt, und wog dann 0.3379 g.

	Gefunden	Berechnet
Br	44.82	44.26 pCt.
Cl	10.46	9.85

Das Nitrosylchloridhesperiden vermag also genau so viel Brom aufzunehmen, als das Carvoxim selbst, das nach Tilden und Shenstone eine Verbindung $C_{10}H_{15}Br_2NO$ liefert.

Auch das isomere Hydrochlorcarvoxim haben wir zu bromiren versucht. Der Körper vermag Brom zu addiren. Das Bromproduct ist eine krystallisirte Substanz, die sich sehr leicht zersetzt.

Wir haben auch mit dem Isomeren des Carvoxims, dem Nitrosoterpen (Schmelzpunkt 129°) einige vorläufige Versuche angestellt, die wir hier mittheilen wollen. Das Nitrosoterpen, das wir nach der Vorschrift von Tilden und Shenstone aus Terpentinöl dargestellt haben, enthält aller Wahrscheinlichkeit nach nicht die Nitroso-, sondern die Isonitrosogruppen, es ist also wie das Carvoxim $C_{10}H_{14}NOH$ zu schreiben. Dafür spricht die Löslichkeit des Körpers in Säuren und Alkalien. Wir haben ferner ein Natriumsalz durch Fällen der ätherischen Lösung mit Natriumalkoholat erhalten, dessen Analyse auf die Formel $C_{10}H_{14}NONa$ stimmte. Auch ein Methyläther wurde dargestellt, dessen Eigenschaften denjenigen des Carvoximmethyläthers sehr ähnlich sind. Mit Säurechloriden reagirt das Nitrosoterpen anders als das Carvoxim. Es tritt anscheinend eine tiefgehende Zersetzung ein, es bilden sich harzige, chlorhaltige Producte. Auch in seinem Verhalten gegen Salzsäuregas verhält sich das Nitrosoterpen anders als das Carvoxim, indem es nicht im Stande ist, eine dem Hydrochlorcarvoxim analoge Verbindung zu liefern.

Die Untersuchung des Nitrosoterpens wird fortgesetzt.

Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.