

329. A. Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Elfte ¹⁾ vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Ueber die Constitution des Carons.

In der IX. Mittheilung ist die Spaltung des Bisnitrosocarons durch alkoholische Salzsäure in Caronbisnitrosylsäure und ein gechlortes Keton besprochen worden. Die eingehendere Beschreibung der Caronbisnitrosylsäure sowie der verwandten Substanzen soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben, im Folgenden will ich mich nur mit der andern Seite der Reaction, der Bildung eines gechlorten Ketons, beschäftigen und die Constitution des Carons daraus abzuleiten suchen.

Zur Orientirung über den Verlauf dieser höchst merkwürdigen Reaction habe ich dieselbe zunächst in den einfachsten Fällen — beim Menthon und Tetrahydrocarvon — einer flüchtigen Betrachtung unterworfen.

Bisnitrosomenthon.

Manasse und ich ²⁾ haben durch Behandlung von Menthon mit Amylnitrit und Salzsäure das Bisnitrosomenthon erhalten und als tertiäres Nitrosomenthon beschrieben. Hr. Manasse hatte dabei die Beobachtung gemacht, dass die Ausbeute an dem tertiären Nitrosomenthon reichlicher ist, wenn man anstatt der Salzsäure Acetylchlorid anwendet.

Auf Grund dieser Beobachtung gelang es nun bei Wiederholung der Versuche die Ausbeute, welche früher nur 8 pCt. betragen hatte, bis auf 40 pCt. zu steigern.

100 g Menthon wurden mit 50 g Aethylnitrit vermischt und unter Eiskühlung 7.5 g Acetylchlorid im Zeitraum von 10 Stunden eingetropft. Die Flüssigkeit wurde grün und schied nach einiger Zeit Krystalle aus, deren Menge sich beim Stehen über Nacht vermehrte. Dann wurde Eis zugegeben und wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die breiige Masse wurde nach dem Waschen mit Wasser mit Methylalkohol übergossen und in einer offenen Schale einige Stunden stehen gelassen. Die abgesaugten Krystalle wurden schliesslich mehrere Male mit Methylalkohol angerieben und abgesaugt. Der Beschreibung des Körpers ist nichts hinzuzufügen.

Spaltung des Bisnitrosomenthons durch alkoholische Salzsäure.

In der IX. Mittheilung habe ich angegeben, dass es mir nicht gelungen wäre, das Bisnitrosomenthon in analoger Weise zu spalten

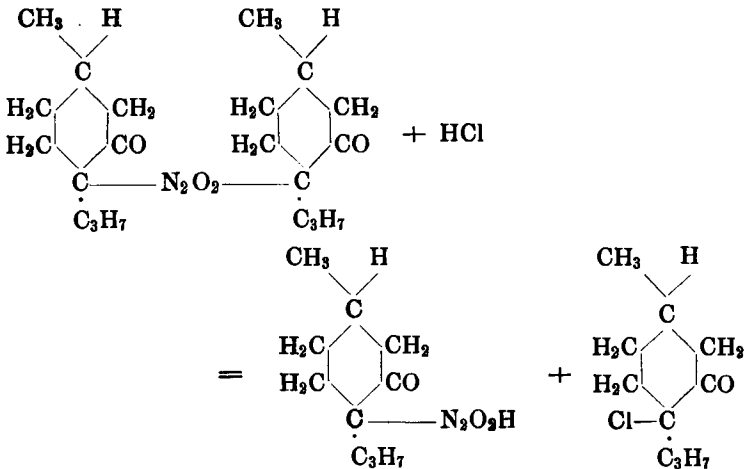
¹⁾ Die zehn ersten Mittheilungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436, 810, 1915, 3485; 28, 639, 652.

²⁾ Diese Berichte 27, 1912.

wie das Bisnitrosocaron. Dies beruhte darauf, dass damals der Körper zu lange mit der alkoholischen Salzsäure in Berührung geblieben, da die Menthonbisnitrosylsäure sich mit diesem Reagens bei längerer Berührung unter Gasentwicklung und Rückbildung von Menthon zersetzt.

Rührt man das Bisnitrosomenthon mit dem 7fachen Gewicht von absolutem Alkohol, der bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, unter Eiskühlung an, so löst sich dasselbe schon nach einigen Minuten völlig auf. Es wird Eis und Wasser zugesetzt, mit Aether aufgenommen und letzterer mit verdünnter Natronlauge extrahiert. Aus der alkalischen Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure die Menthonbisnitrosylsäure krystallinisch aus. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein chlorhaltiges Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Es wurde deshalb nicht analysirt, aus seinem Verhalten geht indessen hervor, dass es ein Monochlormenthon ist.

Wenn man sich die Constitution des Menthons vergegenwärtigt und berücksichtigt, dass einerseits die Nitrosogruppe nach allen Erfahrungen stets in die α -Stellung zur Ketogruppe tritt, und dass andererseits die Bisnitrosogruppe unzweifelhaft an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist, so ergeben sich für die drei beschriebenen Körper folgende Formeln:



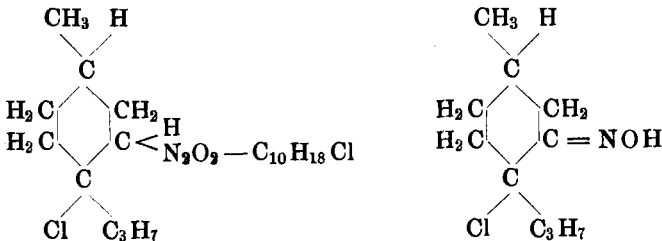
Dieses Monochlormenthon ist nicht identisch mit dem Hydrochlorpulegon. Um dieses nachzuweisen, wurde Bisnitrosomenthon mit Eisessig und Bromwasserstoff gespalten, das erhaltene Brommenthon konnte aber durch Berührung mit krystallisiertem Hydrobrompulegon nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Ferner gab das Monochlormenthon bei der Behandlung mit Natriumacetat und Eisessig nach Wallach's Vorschrift kein Pulegon, sondern ein ungesättigtes

Keton, welches mit dem von Kremers¹⁾ aus dem Nitrosochlorid des Menthens dargestellten identisch zu sein scheint.

Das Monochlormenthon wurde 10 Minuten mit 2 Theilen trockenem Natriumacetat und 2 Theilen Eisessig gekocht, dann mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und zur Verseifung von etwa gebildetem Acetat $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Das mit Wasserdampf übertriebene Keton riecht ähnlich wie Pulegon, giebt aber nicht die charakteristische Reaction mit Amylnitrit und Salzsäure²⁾ und ebenfalls kein krystallisirtes Hydrobromid.

Die Hydroxylaminverbindung des Pulegons schmilzt nach Walach³⁾ bei $118-119^{\circ}$, während die des neuen Ketons in flachen Prismen vom Schmp. $63-66^{\circ}$ erhalten wurde, welche sich nicht von dem nach Kremers aus Menthen dargestellten Oxim unterscheiden liessen. Die Semicarbazidverbindung krystallisirte aus Alkohol in Nadeln oder dünnen Prismen vom Schmp. $171-173^{\circ}$, während die des Pulegons nach Henrich, loc. cit., in derben Prismen krystallisirt. Den Schmelzpunkt der Pulegonverbindung fand letzterer ebenso hoch 169° , nach dem Umkrystallisiren bei 172° , indessen ist auf diese Uebereinstimmung nicht allzuviel Werth zu legen.

In der Nitrosochloridverbindung des Menthens von Kremers steht das Chlor offenbar in derselben Stellung wie in dem gechlorten Menthon aus Bisnitrosomenthon. Dasselbe kann nämlich nur eine von beiden folgenden Formeln haben:



Es ist daher auch nicht auffallend, dass aus dem gechlorten Menthon und dem Nitrosochlorid des Menthens dasselbe Keton erhalten wird. In welcher Beziehung das Keton von Kremers zu dem Pulegon steht, muss vorläufig dahin gestellt bleiben.

Bisnitrosotetrahydrocarvon.

Das Tetrahydrocarvon verhält sich gegen salpetrige Säure ebenso wie das Menthon und liefert eine Bisnitrosoverbindung, welche durch alkoholische Salzsäure in Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure und Mono-

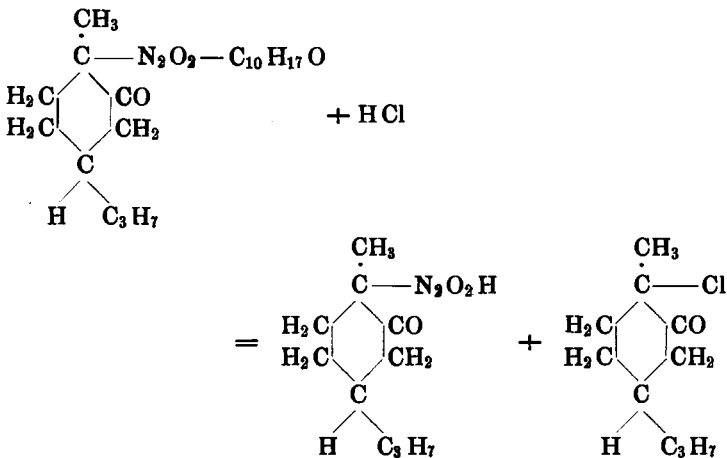
¹⁾ American Chemical Journal Vol. XVI, 395 und Proceedings Amer. Pharm. Ass.

²⁾ Zehnte Mittheilung.

³⁾ Ann. d. Chem. 277, 160.

chlortetrahydrocarvon gespalten wird. Letzteres giebt bei der Behandlung mit Natriumacetat ein ungesättigtes Keton, von dem ich mit Sicherheit erwartet habe, dass es mit dem Carvotanacetone identisch sein würde. Es konnte aber nicht damit identificirt werden, da es zwar denselben Geruch nach Kümmel zeigte, aber eine Semicarbazidverbindung vom Schmp. 224° gab, während die des Carvotanacetons bei 177—179° schmilzt. Hr. Eugen Oehler wird hierüber Näheres berichten.

Wegen der nahen Beziehungen des Tetrahydrocarvons zum Caron will ich noch durch Formeln erläutern, wie ich mir den Verlauf dieser Reactionen denke.



Constitution des Hydrobromids des Dihydrocarvons.

Da das Caron durch Aufnahme von Bromwasserstoff in ein Monobromtetrahydrocarvon übergeht, welches mit dem Hydrobromid des Dihydrocarvons identisch ist, so ist die Constitution dieses letzteren von fundamentaler Bedeutung für die Ermittlung der Natur des Carons. Die Beantwortung der Frage, an welcher Stelle sich das Brom befindet, wird erleichtert, wenn man vorher feststellt, ob dasselbe an ein secundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

Das Brom im Hydrobromid des Dihydrocarvons ist mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbunden.

Dieser Satz wurde so bewiesen, dass durch Ersatz des Broms im Hydrobromid des Dihydrocarvons und Dihydrocarveols durch Hydroxyl ein tertiärer Alkohol erhalten wurde.

Glycol aus dem Hydrobromid des Dihydrocarveols. (Henrich.)

Zur Erzeugung des Hydrobromids wurden 20 g Dihydrocarveol in 30 g Bromwasserstoff-Eisessig eingetragen. Das durch Fällen mit

Eiswasser erhaltene dicke Oel wurde darauf in 10 Theilen Eisessig gelöst und bis zum Verschwinden des Bromgehaltes unter Kühlung mit Silberacetat behandelt. Bei der Fractionirung des so gewonnenen Productes ging bei einem Druck von 15 mm die Hauptmenge bei 150—155° als ein dickes Oel über, welches mit alkoholischem Kali verseift wurde. Nach dem Behandeln mit Wasserdampf krystallisirte aus der zurückbleibenden Flüssigkeit das Glycol aus, welches mit Aether aufgenommen wurde.

Die so gewonnenen, etwas schmierigen und bräunlichen Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Das Glycol bildet feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 110.5—112°. Es besitzt einen bitteren Geschmack, ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}(OH)_2$.

Procente: C 69.75, H 11.65.

Gef. » » 69.55, » 11.63.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich ein Oel ab, welches nach Dihydrocarveol riecht, andererseits aber mit Nitrit und Salzsäure ein blaues Oel liefert. Bromwasserstoff giebt mit dem Glycol in der Kälte ein schweres Oel, da nun das Hydroxyl des Dihydrocarveols secundär ist und folglich nicht von Bromwasserstoff in der Kälte angegriffen wird, so muss das neu eingetretene Hydroxyl tertiär sein, und somit auch das Bromatom des Hydrobromids.

Gegen Chromsäuregemisch verhält sich das Glycol wie Menthol und liefert ein öliges Keton, welches mit Aether ausgeschüttelt und mit Permanganat zur Entfernung gleichzeitig gebildeter ungesättigter Verbindungen behandelt wurde. Die Semicarbazidverbindung des so gewonnenen Oxytetrahydrocarvons bildet grosse, in Alkohol leicht lösliche Prismen, die bei 139° schmelzen.

Analyse: Ber. für die Formel $C_{10}H_{18}O \cdot N_3COH_3$.

Procente: N 18.55.

Gef. » » 18.70.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Semicarbazon unter Bildung eines ungesättigten Ketons gespalten. Diese Versuche sind von Hrn. Henrich ausgeführt worden.

Um eine weitere Bestätigung des von Hrn. Henrich gewonnenen Resultates zu erhalten, wurde darauf das Hydrobromid des Dihydrocarvons in analoger Weise behandelt. Es wurde hierbei das Acetat eines Alkohols erhalten, welcher mit dem eben beschriebenen Oxydationsproduct des Glycols identisch sein musste. In der That gab das bei 25 mm zwischen 153—160° übergehende dickflüssige Oel nach der Verseifung und Behandlung mit Natrium und Alkohol das-

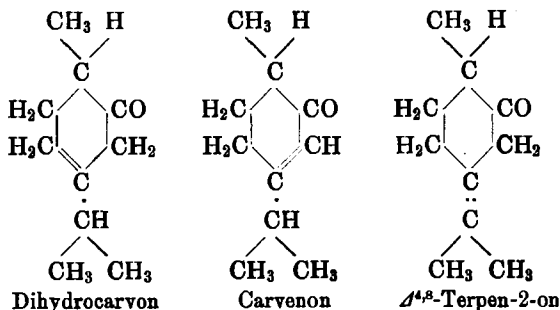
selbe Glycol, welches Henrich aus dem Dihydrocarveol erhalten hat. Es siedet bei 25 mm Druck bei 167°, schmilzt bei 112° und verhält sich genau wie das oben beschriebene Glycol. Die Ausbeute betrug 33 pCt.

Nachdem, durch die Leichtigkeit der Einwirkung von Bromwasserstoff und die Abspaltung von Wasser die tertiäre Natur der einen Hydroxylgruppe und somit auch des entsprechenden Bromatoms im Hydrobromid des Dihydrocarvons bewiesen ist, bleiben für letzteres nur die Stellungen 1), 4), 8) übrig. Die Stellung 1) ist ausgeschlossen, weil das aus dem Bisnitrosotetrahydrocarvon erhaltene Monochlortetrahydrocarvon bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff ein anderes Keton liefert als das Hydrobromid bei der Abspaltung von Bromwasserstoff.

Für die Stellung des Bromatoms bleibt demnach nur die Wahl zwischen 4) und 8). Zur Entscheidung dieser Frage wurden zwei Wege eingeschlagen.

Erster Weg.

Vom Kohlenstoffatom 4) aus kann man im Tetrahydrocarvon drei verschiedene doppelte Bindungen construiren, von 8) dagegen nur eine, wenn man von der doppelten Bindung $A^{8,9}$ absieht, welche bisher in diesem Gebiete noch nicht nachgewiesen werden konnte. Wenn man daher von dem Hydrobromdihydrocarvon, welches identisch ist mit einem Monobromtetrahydrocarvon, durch gelinde wirkende Mittel drei verschiedene eine doppelte Bindung enthaltende Dihydrocarvone ableiten kann, so ist bewiesen, dass das Brom in 4) steht, vorausgesetzt, dass keine Verschiebung stattfindet. Die drei von einem 4-Bromtetrahydrocarvon sich ableitenden Dihydrocarvone sind folgende:



wobei ich bemerke, dass ich des leichteren Verständnisses halber die Namen hinzugesetzt habe, welche ich für richtig halte.

Dass diese drei Ketone sich von dem 4-Bromtetrahydrocarvon ableiten lassen, ergibt sich aus folgenden drei Reactionen:

1. Dihydrocarvon giebt bei der Addition von Bromwasserstoff dieses Bromid.

2. Dieses Bromid giebt bei der Behandlung mit Eisessig und essigsauerm Natron Dihydrocarvon und Carvenon (früher von mir Carveol, jetzt von dem Entdecker Wallach Carvenon genannt).

i-Hydrobromdihydrocarvon wurde mit Eisessig und essigsauerm Natron einige Minuten bis zur vollständigen Entbromung gekocht. Hierauf wurde die Flüssigkeit verdünnt mit Natronlauge übersättigt und zur Verseifung etwa gebildeter Acetate $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Behandeln mit Wasserdampf ging ein ungesättigtes Keton über in quantitativer Ausbeute. Der Nachweis der beiden Ketone war sehr leicht, da das Semicarbazon des Carvenons schwerer löslich ist als das des Dihydrocarvons, während dies Verhältniss bei den Oximen umgekehrt ist.

Das Semicarbazon, welches sich sehr leicht bildete und von wenig Oel begleitet war, wurde aus warmem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, wobei es sich in Blättern von der charakteristischen Form des Carvenonsemicarbazons und von demselben Schmelzpunkt $202-204^{\circ}$ abschied¹⁾.

Das Oxim schied sich in Begleitung von ziemlich viel Oel aus. Nachdem es hiervon befreit und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisirt war, bildete es Prismen, vom Schmelzpunkt $116-117^{\circ}$, die identisch mit dem Oxim des *i*-Dihydrocarvons²⁾ waren.

Das Hydrobromdihydrocarvon liefert demnach bei der Behandlung mit Eisessig und essigsauerm Natron ein Gemenge von Dihydrocarvon und von Carvenon. Nun haben zwar Wallach und ich das Dihydrocarvon durch Behandeln mit verdünnter oder mit concentrirter Schwefelsäure schon in Carvenon umgewandelt, indessen scheint mir der nahe Zusammenhang dieser beiden Ketone erst aus dem eben mitgetheilten hervorzugehen, da die Schwefelsäure häufig tiefgehende Veränderungen und Umwandlungen bewirkt.

3. Die beiden genannten Ketone färben sich mit Natriumnitrit und Salzsäure nicht blau. Dagegen kann man aus dem Hydrobromid ein sich blau färbendes Oel erhalten, wenn man dasselbe in der Kälte mit essigsauerm Silber behandelt. Leider verliert dieses Oel diese Eigenschaft schon bei der Destillation, so dass es nicht möglich war mit Bestimmtheit zu constatiren, ob hier wirklich das $\Delta^{4,8}$ -Dihydrocarvon vorlag, wenn es auch sehr wahrscheinlich ist.

Hierdurch wäre der Beweis geführt, dass das Bromatom in 4. und nicht in 8. steht, wenn man annimmt, dass unter den eingehaltenen Bedingungen keine Wanderung der doppelten Bindungen stattfindet. Da aber das mit Nitrosochlorid sich blau färbende Keton, welchem man die $\Delta^{4,8}$ -Bindung zuschreiben muss, so äusserst unbeständig ist, kann der Beweis nicht als bindend betrachtet werden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1923.

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 275, 117.

indem man sich ebenso gut vorstellen kann, dass das Bromatom in 8) steht. Das erste Product der Abspaltung von Bromwasserstoff wäre dann stets das sich blau färbende Keton, welches aber beim Kochen mit Eisessig durch Wanderung der doppelten Bindung eine gleichzeitige Umlagerung in Dihydrocarvon und Carvenon erföhre.

Zweiter Weg.

Wenn man nachweisen kann, dass die doppelte Bindung des Dihydrocarvons im Ringe sich befindet, so muss das Bromatom des Hydrobromides die Stelle 4) einnehmen. Da nun nach der fünften Mittheilung die $\Delta^{4,5}$ -Bindung im entsprechenden Terpeneol, welches ein tertiärer Alkohol ist, die Bildung eines blauen Nitrosochlorids bewirkt, so war anzunehmen, dass der vom Dihydrocarvon abgeleitete secundäre Alkohol, das Dihydrocarveol sich auch mit Nitrosochlorid blau färben würde, wenn die doppelte Bindung in demselben die Stellung 4.8 einnimmt. Dies ist nun nicht der Fall. Weder das Dihydrocarveol, noch sein Acetat oder sein Methyläther färben sich auch nur im geringsten blau. Dagegen erhält man aus diesen drei Verbindungen sich blau färbende Substanzen, wenn man die Hydrobromide mit alkoholischem Kali in gelinder Wärme zersetzt. Diese Körper konnten wegen ihrer Unbeständigkeit nicht genauer untersucht werden, indessen kann man doch, wie ich glaube, mit einiger Sicherheit aus ihrer Entstehung den Schluss ziehen, dass sie die $\Delta^{4,8}$ -Bindung enthalten, und dass dies demnach beim Dihydrocarveol und Dihydrocarvon nicht der Fall ist, woraus dann weiter folgt, dass das Brom im Hydrobromid des Dihydrocarvons die Stellung 4) einnimmt. Trotz vieler Versuche bin ich nicht im Stande gewesen einen besseren Beweis für diesen für die Ermittlung der Natur des Carons fundamentalen Punkt beizubringen, indessen steht zu erwarten, dass dies Hrn. Wallach gelingen wird, welcher durch die Beobachtung, dass sich aus dem Terpeneol durch Oxydation und nachherige Behandlung mit Bromwasserstoff und Brom dasselbe Dibromtetrahydrocarvon bildet, wie bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf das Dihydrocarvon, den Schlüssel zur eleganten Lösung dieser Frage in Händen zu haben scheint.

Da hier von den blauen Nitrosochloriden die Rede gewesen ist, möchte ich kurz auf die Prioritätsreclamation des Hrn. Wallach ¹⁾ bezüglich dieser Körper antworten.

Hr. Wallach ²⁾ hat 1887, also 7 Jahre vor den Versuchen von Thiele und mir die Frage aufgeworfen, was für Verhältnisse eintreten, wenn Stickstoffoxyde auf Trimethyläthylen, in welchem der tertiäre Wasserstoff durch Halogen oder Kohlenwasserstoffe vertreten

¹⁾ Diese Berichte 28, 1313.

²⁾ Ann. d. Chem. 241, 312.

ist, einwirken, und hat zu dem Zweck Bromamylen mit Stickoxyden behandelt. Er erhielt dabei einen ultramarinblau gefärbten Krystallbrei, den er aber weder gereinigt, noch analysirt, noch weiter untersucht hat. Auch hat er keine Schlüsse aus dem Auftreten dieser blauen Verbindungen gezogen.

Im Jahre 1893, also 6 Jahre später, sagt Wallach gelegentlich der Beschreibung einer Verbindung $C_{10}H_{16}O$ aus Dihydrocarveol: »Mit Nitroschlorid vereinigt sich der Körper zu einer tiefblau gefärbten, schweren Flüssigkeit, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte«. Wenn Thiele und ich¹⁾ in unsern Publicationen nur die letzte Aeusserung Wallach's citirt haben und nicht die erste, so ist in erster Linie Hr. Wallach selber daran schuld, weil er in keiner Weise an diese erinnert und uns keine Veranlassung gegeben hat, diese unserem Gedächtnisse völlig entschwundene Angabe in der Literatur aufzusuchen. Wir machen unser Versehen gern wieder gut, indem wir constatiren, dass Hr. Wallach sich vor uns mit ähnlichen Gedanken getragen und auch vor uns bei der Behandlung des gebromten Trimethyläthylens mit Stickoxyden die Bildung eines blauen Körpers beobachtet hat.

Einwirkung von Nitroschlorid auf Hydrobromdihydrocarvon.

1-Bisnitroso-4-Bromtetrahydrocarvon aus *l*-Dihydrocarvon.

2 g Hydrobromid des Dihydrocarvons wurden während 2 bis 3 Stunden unter Eiskühlung mit einer Mischung von 1.3 g Aethylnitrit und 6 Tropfen Acetylchlorid tropfenweise versetzt. Die Reaction, welche sich durch eine Temperatursteigerung bemerklich machte, trat nach etwa einer Stunde ein, wobei die Flüssigkeit sich grün färbte, dickflüssig wurde und schliesslich unter Gasentwicklung Krystalle absetzte. Nachdem die Masse über Nacht in Eis gestanden, wurde sie mit Methylalkohol angerührt und abfiltrirt. Zur Reinigung wurden die Krystalle in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Die Ausbeute betrug 15 pCt. Auf dem beschriebenen Wege wird die Substanz in verlängerten rhombischen Tafeln erhalten, die bei 131° unter Zersetzung schmelzen. Aus *i*-Dihydrocarvon dargestellte Substanz schmilzt bei etwa 140° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}OBr(NO)$.

Procente: C 45.80, H 6.11, Br 30.54,

Gef. » » 44.77, » 6.35, » 33.40, 33.71.

Da die Analyse zu hohen Bromgehalt anzeigte, wurde der Versuch mit dem Hydrochlorid des *i*-Dihydrocarvons wiederholt. Der Schmelzpunkt der in sternförmig gruppirten kleinen Nadeln krystallisirenden Substanz wurde bei 142° gefunden.

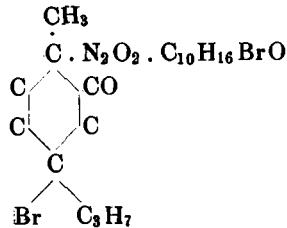
¹⁾ Diese Berichte 27, 442.

Analysen: Ber. für $C_{10}H_{16}OCl(NO)$.

Procente: C 55.17, H 7.36, N 6.44, Cl 16.32.

Gef. » » 53.58, » 7.40, » 6.14, » 14.55.

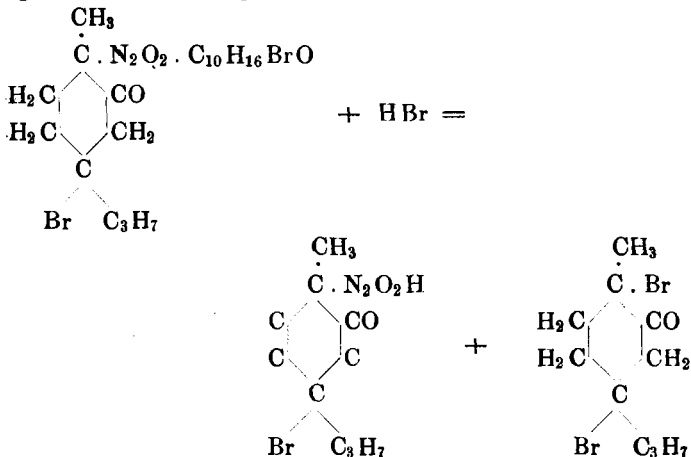
Trotz der nicht genau stimmenden Zahlen ist doch anzunehmen, dass eine Nitrosoverbindung des Hydrobromids verliert, welche unter Zugrundelegung der oben gemachten Annahme, dass das Brom in letzterem Körper in 4) steht, folgende Zusammensetzung besitzen muss:



In der That beweist auch die im Folgenden beschriebene Spaltung des Körpers, dass derselbe eine tertiäre Bisnitrosoverbindung ist.

Spaltung des gebromten und gechlorten Bisnitrosotetrahydrocarbons durch Halogenwasserstoffsäuren.

Nach dem, was oben über die Spaltung der Bisnitrosoketone gesagt worden ist, muss man nämlich erwarten, dass diese Reaction im vorliegenden Falle im folgenden Sinne verläuft:



das heisst, dass neben einer gebromten Bisnitrosylsäure ein zweifach gebromtes Tetrahydrocarvon entsteht. Dies ist nun auch wirklich der Fall, und zwar ist dieses Dibromtetrahydrocarvon identisch mit dem von Wallach bei der Behandlung des Dihydrocarbons mit Bromwasserstoff und Brom erhaltenen Dibromids.

Die Constitution dieser Dihalogenverbindungen ergibt sich aus dem Angeführten, indem die beiden Halogenatome nur in der Stellung

1) und 4) stehen können. Es stimmt dies vollständig mit der von Wallach beobachteten Entstehungsweise des Dibromides überein. Wallach lässt auf das Dihydrocarvon gleichzeitig Bromwasserstoff und Brom einwirken. Man kann aber mit demselben Erfolge erst das Hydrobromid darstellen und dann das Brom einwirken lassen. Der Körper ist also kein Dibromid des Dihydrocarvons, sondern ein Substitutionsproduct des Hydrobromids des letzteren. Ein Blick auf die Formel dieses Hydrobromids genügt, um sich zu überzeugen, dass der der Ketongruppe benachbarte tertiäre Wasserstoff 1. der am leichtesten substituierbare ist. Das Dibromid von Wallach muss daher die Constitution eines 1, 4-Dibromtetrahydrocarvons besitzen.

Die Einzelheiten dieser Versuche sind folgende:

Die Bisnitroverbindung des Hydrobromids des *i*-Dihydrocarvons wurde mit Eisessig-Bromwasserstoff über Nacht stehen gelassen, da sie sich sehr langsam löste. In Folge dessen war wohl auch nach den bei der Menthonbisnitrosylsäure gemachten Erfahrungen ein Product von den Eigenschaften einer Bisnitrosylsäure nicht mehr aufzuweisen, dagegen krystallisirte der in Alkalien unlösliche Theil und lieferte nach dem Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren aus Holzgeist grosse Tafeln vom Schmp. 96—100°, welche identisch mit dem Wallach'schen *i*-Dibromid sind, für das derselbe den Schmp. 96—97° fand.

Die Spaltung des aus dem *i*-Hydrodihydrocarvon dargestellten Bisnitrosokörpers mittels alkoholischer Salzsäure verlief ebenso langsam. Als nach dem Stehen über Nacht alles gelöst war, wurde der ätherische Auszug der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Natronlauge ausgezogen, aus der beim Ansäuern eine kleine Menge einer in Nadeln krystallisirenden Substanz von den Eigenschaften einer Bisnitrosylsäure ausfiel. Die ätherische Lösung lieferte Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol annähernd rechtwinklige Tafeln vom Schmp. 66—68° lieferten. Weiter unten wird gezeigt werden, dass dieser Körper das *i*-1, 4-Dichlortetrahydrocarvon ist.

Spaltung des Bisnitrosocarons durch Halogenwasserstoffsäure.

I. Bisnitrosocaron (aus *d*-Carvon) und Salzsäure.

Bisnitrosocaron wurde unter Eiskühlung mit alkoholischer Salzsäure behandelt, bis Alles gelöst war. Das ätherische Extract der mit Eis und Wasser versetzten Flüssigkeit gab an Natronlauge die gebildete und in der neunten Mittheilung beschriebene Caronbisnitrosylsäure ab, während der Aether beim Verdunsten ein dickes Oel zurückliess, das nach einigen Tagen zu einer krystallisirten Masse erstarrte¹⁾. Diese wurde auf Thon gestrichen und aus Methylalkohol umkrystalli-

¹⁾ In der neunten Mittheilung ist diese Substanz als ein nicht krystallisirendes Oel beschrieben worden.

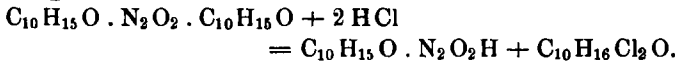
sirt, wobei farblose, in Alkohol leicht lösliche, spitze Nadeln vom Schmp. 42° erhalten wurden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}Cl_2O$.

Procente: C 53.81, H 7.18, Cl 31.84.

Gef. » » 53.69, » 7.34, » 31.84.

Das so erhaltene Dichlortetrahydrocarvon ist daher nach folgender Gleichung entstanden:



Es ist activ, da aus dem inactiven Carvon ein gleich zusammengesetzter Körper von anderen physikalischen Eigenschaften entsteht.

II. Bisnitrosocarvon (aus *i*-Carvon) und Salzsäure.

Das auf die gleiche Weise aus dem *i*-Bisnitrosocarvon gewonnene Dichlortetrahydrocarvon krystallisirt aus Holzgeist in Tafeln vom Schmp. 68—70°.

III. Bisnitrosocarvon (aus *d*-Carvon) und Bromwasserstoff.

Das Bisnitrosocarvon wird in analoger Weise gespalten, wenn man es mit einer frisch bereiteten Lösung von Bromwasserstoff in Alkohol oder mit Eisessig-Bromwasserstoff behandelt. Das active Dibromtetrahydrocarvon krystallisirt aus Holzgeist in Prismen vom Schmp. 68—70°.

IV. Bisnitrosocarvon (aus *i*-Carvon) und Bromwasserstoff.

Das in derselben Weise dargestellte *i*-Dibromtetrahydrocarvon ist in Alkohol viel schwerer löslich als das active und krystallisirt aus Aether in anscheinend achteckigen Tafeln vom Schmp. 98—100°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}Br_2O$.

Procente: Br 51.28.

Gef. » » 51.00.

Die aus dem Bisnitrosocarvon durch Halogenwasserstoffsäuren erhaltenen Dichlor- und Dibromtetrahydrocarvone sind identisch einerseits mit den oben beschriebenen aus dem Bisnitrosodihydrocarvonhydrochlorid und -hydrobromid erhaltenen, sowie mit den von Wallach durch gleichzeitige Einwirkung von Bromwasserstoff und Brom auf Dihydrocarvon dargestellten Dibromiden, wie folgende Zusammenstellung zeigt. Dabei ist nur zu bemerken, dass Wallach ausschliesslich Bromverbindungen untersucht hat.

	Aus Bisnitrosocarvon	Aus Bisnitrosodihydrocarvonhydrobromid u. hydrochlorid	Aus Dihydrocarvon nach Wallach ¹⁾
<i>a</i> -Dichlordihydrocarvon	Schmp. 42°	Schmp. —	Schmp. —
<i>i</i> -Dichlordihydrocarvon	» 66—68°	» 66—68°	» —
<i>a</i> -Dibromdihydrocarvon	» 68—70°	» —	» 69—70°
<i>i</i> -Dibromdihydrocarvon	» 98—100°	» 96—97°	» 96—97°

¹⁾ Ann. d. Chem. 279, 389, 286, 127.

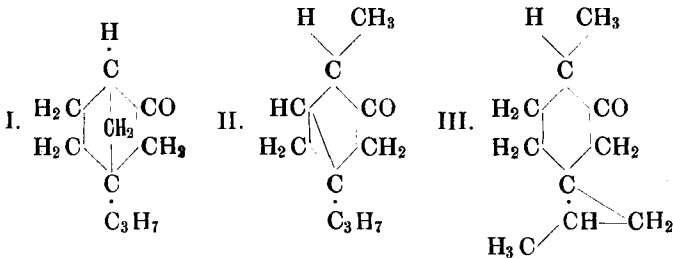
Wenn man nun auf Grund dieser Erfahrungen die Spaltung des Bisnitrosocarons durch Salzsäure betrachtet, so ergibt sich folgendes:

Da hierbei ein Dichlortetrahydrocarvon gebildet wird, müssen zwei Reactionen neben einander verlaufen, nämlich: 1. Aufnahme von Chlorwasserstoff unter Sprengung einer Bindung im Molekül des Carons, 2. Ersatz der Bisnitrosylgruppe durch Chlor unter gleichzeitiger Bildung einer Bisnitrosylsäure, entsprechend dem Verhalten des Bisnitrosotetrahydrocarvons.

Die Aufnahme des Chlorwasserstoffs erfolgt unzweifelhaft ebenso wie die des freien Carons. Da hierbei ein 4. Chlortetrahydrocarvon entsteht, so wird das Chloratom, welches durch Addition von Chlorwasserstoff eintritt, die Stellung 4. einnehmen.

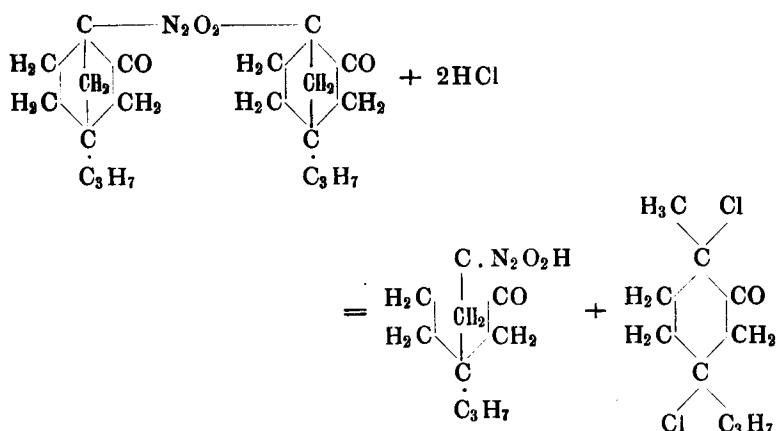
Da ferner die Bisnitrosoverbindung dieses 4-Chlortetrahydrocarvons bei der Behandlung mit Salzsäure dasselbe 1,4-Dichlortetrahydrocarvon liefert, wie das Bisnitrosocarone, so muss im letzteren die Bisnitroso-Gruppe in 1. stehen, und endlich muss daher im Caron das tertiäre Wasserstoffatom 1. vorhanden sein.

Hierdurch ist, wie man sieht, mit aller Strenge der Beweis geführt, dass die von mir zuerst aufgestellte Formel des Carons, welche eine Parabindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 annimmt, unrichtig ist, und es bleiben für das Caron, da das Vorhandensein einer doppelten Bindung wegen der grossen Beständigkeit gegen Permanganat ausgeschlossen erscheint, nur folgende Formeln übrig:

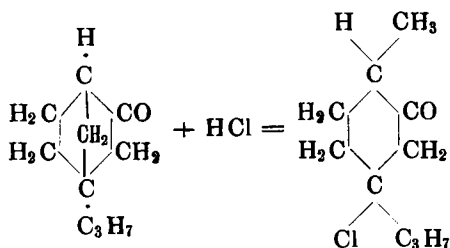


Die Formel I enthält einen Fünfring, während in II und III ein Trimethylenring vorkommt. Da es nun im höchsten Grade unwahrscheinlich ist, dass sich ein Dreiring bildet, wenn die Möglichkeit der Bildung eines Fünfringes gegeben ist, so halte ich die Formeln II und III für ausgeschlossen und stelle die Formel I als die des Carons auf. Wenn man die oben gegebene Beweisführung für die Stellung 4 des Bromatoms im Hydrobromdihydrocarvon als gelungen betrachtet, so wird man auch den Beweis der Richtigkeit der Formel I für das Caron als bindend anerkennen müssen.

Die Spaltung des Bisnitrosocarons durch Salzsäure lässt sich hiernach folgendermaassen formuliren.

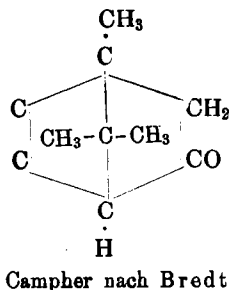
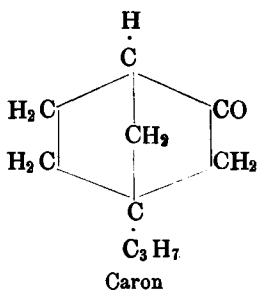


während die Spaltung des Carons durch Salzsäure folgendem Bilde entspricht:



Diese unter Aufrichtung der Methylgruppe erfolgende Sprengung des Fünfringes im Caron entspricht, wie man sieht, ganz der Annahme welche Bredt ¹⁾ über die Bildung des Terpins aus dem Pinen gemacht hat. Sie erfolgt an dem quaternär gebundenen Kohlenstoffatom 4. Durch die quaternäre Bindung wird die sonst im Fünfring vorhandene Festigkeit aufgehoben.

Vergleicht man die aufgestellte Caronformel mit der Bredt'schen Campherformel:



¹⁾ Diese Berichte 26, 3056.

so ist die Aehnlichkeit derselben in die Augen fallend, und es müssen starke Zweifel an der Richtigkeit der letzteren aufsteigen, da ein so beschaffener Körper mit Chlorwasserstoff ein 1-Chlortetrahydromenthon geben sollte, was der Campher bekanntlich nicht thut. Die Unwahrscheinlichkeit der Bredt'schen Pinenformel habe ich schon in der neunten Abhandlung besprochen.

Zum Schluss dieses Abschnittes möchte ich noch einmal hervorheben, dass die von mir aufgestellte Formel des Carons mit der Richtigkeit der Annahme, dass das Bromatom in dem Hydrobromid des Dihydrocarvons die Stellung 4) einnimmt, steht und fällt. Sollte es sich bei der weiteren Untersuchung herausstellen, dass das Bromatom in 8) steht, so würden sich andere Formeln für das Caron ergeben, deren Ableitung ich der Raumersparniss wegen dem Leser überlassen möchte.

Die von mir vorgeschlagene Formel des Carons enthält an der Stelle 3) eine Methylengruppe neben der Ketongruppe. Es war daher zu erwarten, dass das Caron bei der Behandlung mit Ameisenäther und Natrium ebenso eine Oxymethylenverbindung geben würde, wie dies das Menthon nach Claisen ¹⁾ thut.

Ich habe daher schon vor längerer Zeit mit gültiger Erlaubniss des Hrn. Claisen eine Methode ausgearbeitet, um die Methylengruppe in Verbindung mit der Ketongruppe bei den Ketonen der Terpanreihe nachzuweisen, welche darin besteht, dass zuerst eine Oxymethylenverbindung dargestellt und diese dann durch Kochen mit verdünnten Alkalien nach dem Vorgange von Claisen l. c. p. 395 wieder gespalten wird. Erst wenn auf diesem Wege das ursprüngliche Keton zurückerhalten wird, ist der Beweis für die Bildung einer Oxymethylenverbindung desselben geliefert, weil das Natrium einige dieser Ketone auch bei vorsichtigem Arbeiten sofort reducirt, wie dies z. B. bei Caron der Fall ist.

5 g Caron wurden mit 15 g Aether vermischt, 0.75 g Natriumdraht und portionenweise 4 g Amylformiat hinzugefügt, wobei sich das Natrium rasch unter Gelbfärbung der Flüssigkeit löste. Nachdem das Ganze 12 Stunden gestanden, wurde es mit 25 ccm Eiswasser versetzt und die Flüssigkeit mehrmals mit Aether extrahirt. Zur Zersetzung des in der wässrigen Lösung verbliebenen Natriumsalzes der Oxymethylenverbindung, deren Entstehung bei einer Probe durch die rothviolette Färbung mit Eisenchlorid constatirt war, wurde die Flüssigkeit einige Zeit gekocht und das abgeschiedene Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Dies verband sich mit Bisulfit, was das Caron nicht thut, und wirkte nicht auf Permanganat ein, es konnte demnach nach den bisherigen Erfahrungen nur Tetrahydrocarvon sein.

¹⁾ Ann. d. Chem 281, 394.

Das aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene Keton gab mit Semicarbazid eine bei 194° schmelzende Verbindung, welche sich identisch erwies mit dem Semicarbazon des activen Tetrahydrocarvons.

Zum Vergleich wurde actives Tetrahydrocarvon nach der früher gegebenen Vorschrift ¹⁾ durch Anlagerung von Jodwasserstoff an actives Dihydrocarveolacetat, darauf folgende Reduction, Verseifung und Oxydation dargestellt. Dasselbe gab ein Semicarbazon, das aus Alkohol in Prismen vom Schmelzpunkt $194-195^{\circ}$ krystallisirte.

Da die beiden Semicarbazone vollkommen identisch waren, erfolgt also bei der Behandlung des Carons mit Natrium und Amylformiat eine Reduction des ersteren zu Tetrahydrocarvon. Dies ist übrigens nicht auffallend, da das Caron, wie schon früher constatirt worden ist, von Natrium mit grösster Leichtigkeit zu Tetrahydrocarveol reducirt wird. Es gelang diese Reduction am besten in feuchter ätherischer Lösung. Das Carveol wurde wie gewöhnlich mit Chromsäuremischung oxydirt, das Keton durch die Bisulfitverbindung gereinigt und auf Semicarbazon verarbeitet. Dasselbe schmolz bei $194-196^{\circ}$ und war ebenfalls vollständig identisch mit den beiden oben beschriebenen.

Wallach ²⁾ hat für den Schmelzpunkt des Semicarbazons des Tetrahydrocarvons den Schmelzpunkt 174° angegeben. Sein Tetrahydrocarvon war aber inactives, da er es aus dem inactiven Carvenon bereitet hat. In der That wurde bei Wiederholung des Wallach'schen Versuches mit inactivem Tetrahydrocarvon ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt $172-174^{\circ}$ erhalten.

Die Eigenschaften dieser Semicarbazone des Tetrahydrocarvons sind folgende:

Actives:	Schmp. $194-195^{\circ}$	Prismen oder Nadeln.
Inactives:	• 174° .	Rechtwinklige Tafeln.

Wenn daher Wallach ³⁾ aus dem Umstande, dass das Carvon mit Natrium und Amylformiat eine Oxymethylenverbindung liefert den Schluss zieht, dass das Carvon diese Gruppe enthält, so ist nach dem eben Gesagten dieser Schluss erst dann beweiskräftig, wenn nachgewiesen ist, dass die erhaltene Oxymethylenverbindung wirklich dem Carvon und nicht etwa dem Dihydrocarvon angehört. Hr. Wallach verzichtet in der citirten Abhandlung auf eine Besprechung seiner Versuche über die Oxymethylenverbindung des Dihydrocarvons zu meinen Gunsten, weil in einem übrigens anonymen und ohne mein Wissen und gegen meinen Willen veröffentlichten Referat in der Chemikerzeitung über einen von mir gehaltenen Vortrag erwähnt ist, dass ich eine Oxymethylenverbindung des Dihydrocarvons dargestellt

¹⁾ Diese Berichte 26, 822.

²⁾ Ann. d. Chem. 286, 107.

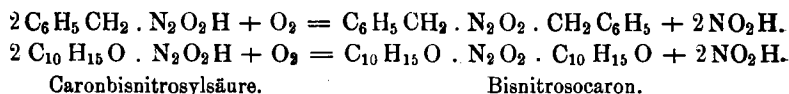
³⁾ Diese Berichte 28, 32.

habe. Ich bitte nun Hrn. Wallach, diesen Verzicht nicht aufrecht zu erhalten und seine Versuche zu publiciren, da die Untersuchung der Oxymethylenverbindungen bei der von mir befolgten Methode nicht nöthig und daher auch gar nicht von mir beabsichtigt war. Ich behalte mir nur vor, vorkommenden Falls ein Keton in der angegebenen Weise zu prüfen.

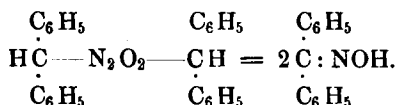
Nachträgliche Bemerkungen zu der neunten Abhandlung.

In der neunten Mittheilung habe ich unter dem Namen Bisnitrososon des Carons eine Substanz beschrieben¹⁾, welche durch Einwirkung von unterchlorigsaurem Natron auf Caronbisnitrosylsäure erhalten wird, und von der ich sagte, die Analyse stimme ungefähr auf die Formel $C_{20}H_{32}N_2O_4$, die Substanz sei aber noch zu wenig untersucht worden, um mehr über die Constitution derselben zu sagen. Die Untersuchung des chemischen Verhaltens hat nun zu dem Resultat geführt, dass das vermeintliche Bisnitrososon nur ein unreines Bisnitrosocaronsäure ist, da es alle Reactionen dieses letzteren Körpers zeigt, dem die um zwei Atome Wasserstoff ärmere Formel $C_{20}H_{30}N_2O_4$ zukommt.

Der Name Bisnitrososon des Carons ist daher zu streichen, und die Einwirkung des unterchlorigsauren Natrons auf die Caronbisnitrosylsäure verläuft so, dass dabei das Bisnitrosocaronsäure zurückgebildet wird. Es entspricht dies durchaus der Beobachtung von Behrend und König²⁾, welche fanden, dass das Nitroso- β -benzylhydroxylamin durch Oxydation in Bisnitrosylbenzyl verwandelt wird. Wenn man annimmt, dass dabei salpetrige Säure gebildet wird, lassen sich diese Umsetzungen folgendermassen formuliren:



Ferner habe ich in der neunten Mittheilung übersehen, dass Behrend und Platner³⁾ schon eine secundäre Bisnitrosylverbindung dargestellt haben, nämlich das Bisnitrosylbenzhydril, dessen Eigenschaften im Uebrigen das von mir Gesagte vollständig bestätigen. Der Körper bricht nach diesen Autoren bei der Behandlung mit Alkalien in zwei Stücke und zwar in zwei Moleküle Benzophenonoxim entzwei:



Dann habe ich noch mein Bedauern auszudrücken, dass ich in der neunten Mittheilung die Notiz von Hrn. Kremers⁴⁾ übersehen

¹⁾ Diese Berichte 28, 645.

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 221.

³⁾ Ann. d. Chem. 278, 359.

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. 16, 404.

habe, welcher beobachtet hat, dass das Nitrosopinen sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Hydroxylamin und ein Oel spaltet. Er hat dieses Oel nicht genauer untersucht und hält es für ein Keton, während es, wie ich l. c. gezeigt habe, reines Carvacrol ist¹⁾.

Schliesslich spreche ich Hrn. K. Oehler in Offenbach, welcher mich durch Herstellung von Material in der liebenswürdigsten Weise unterstützt hat, meinen verbindlichsten Dank aus, und ebenso Hrn. Dr. Villiger, der mir mit Rath und That in gewohnter Weise hilfreich zur Seite gestanden hat.

§30. Alex Classen und Walther Löb:

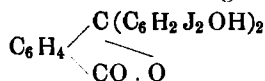
Ueber die Einwirkung von Jod auf Phenolphtaleïn.

[Aus dem anorganischen Laborat. d. Königl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Bei der Wichtigkeit, welche die Jodverbindungen der Phenole für therapeutische Zwecke besitzen, ist es erklärlich, dass dieselben einem eingehenden Studium unterworfen worden sind. Von besonderer Ergiebigkeit zur Gewinnung solcher Jodderivate erwies sich die von Messinger und Vortmann²⁾ angegebene Methode, welche zu den Jodoxylverbindungen, den Analogen der Bromoxylverbindungen von Benedikt³⁾ führte. Die leichte Entstehung der Jodoxylkörper könnte die Annahme unterstützen, dass wir es hier mit einer Reaction zu thun haben, welche auf alle Körper mit Phenolgruppen anwendbar ist. Jedoch belehrte uns die Untersuchung der Jodeinwirkung auf Phenolphtaleïn und auf die dieser Verbindung nahe stehenden Oxytriphenylmethane bald eines andern. Da das Verhalten des Phenolphtaleïns dem Jod gegenüber besonders genau studirt ist, beschlossen wir, nicht länger mit einer Veröffentlichung zurückzuhalten, zumal da die entstehenden Producte nicht nur chemisches, sondern auch physiologisches Interesse beanspruchen.

Bei der Jodirung des Phenolphtaleïns, ganz gleich, nach welcher Methode dieselbe vollzogen wird, entsteht immer dasselbe Product, das Tetrajodphenolphtaleïn, eine Verbindung, welche ganz analog in ihrem Verhalten dem v. Baeyer'schen⁴⁾ Tetrabromphenolphtaleïn ist, aus welchem Grunde wir ihr die Formel geben:



¹⁾ Vergl. darüber auch Wallach, diese Berichte 28, 1313.

²⁾ Diese Berichte 22, 2313.

³⁾ Ann. d. Chem. 199, 127.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 202, 68.