

381. Heinrich Goldschmidt und Armin Fischer: Ueber die isomeren Carvylamine.

[Mitgetheilt von H. Goldschmidt.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor zehn Jahren habe ich gemeinsam mit E. Kisser¹⁾ bei der Reduction von Carvoxim mit Natriumamalgame und Essigsäure eine Base von der Formel $C_{10}H_{17}N$ erhalten, die als Carvylamin bezeichnet wurde. Die Existenz dieser Verbindung wurde später von Wallach²⁾ bezweifelt, weil er aus Carvoxim durch Einwirkung von Natrium und Alkohol in der Wärme eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung $C_{10}H_{19}N$, Dihydrocarvylamin, erhielt. Ich habe indessen 1893³⁾ in Gemeinschaft mit Dr. Gustav Weiss nachgewiesen, dass das Carvylamin existirt und zwar in zwei isomeren Modificationen, die durch ihre Benzoylverbindungen charakterisirt wurden. Dass später in dem sonst recht vollständigen Buch »Die Terpene« von Heussler die Existenz des Carvylamins abermals angezweifelt wurde, kann an dem Sachverhalte nichts ändern.

Ich habe im letzten Wintersemester Hrn. Armin Fischer veranlasst, das Studium der Carvylamine wieder aufzunehmen. Mir schien es besonders von Interesse, das Auftreten zweier isomerer Basen bei der Reduction eines Oxims näher zu studiren. Bis zu der von mir und Weiss gemachten Beobachtung war in einem solchen Fall, auch wenn durch die Reduction ein asymmetrisches Kohlenstoffatom neu gebildet wurde, stets nur ein einziges Amin beobachtet worden. Erst lange nach meiner Veröffentlichung über das Auftreten von zwei isomeren Basen bei der Reduction des *r*-Carvoxims fand Söderbaum⁴⁾, dass aus Benzoinmonoxim zwei isomere Diphenyloxäthylamine erhalten werden können, und wiederum später theilte Harries⁵⁾ mit, dass bei der Reduction des Vinylacetonaminnoxims zwei isomere *p*-Aminotrimethylpiperidine entstehen.

Sowohl das Benzoinoxim, wie das Vinylacetonaminnoxim theilen mit dem Carvoxim die Eigenthümlichkeit, dass sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Da durch die Reduction der Isonitroso-gruppe ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, so ist nach van't Hoff's Theorie das Auftreten von Isomeren zu erwarten. Während aber Benzoinoxim und Vinylacetonaminnoxim inactive Substanzen sind, zeigt *r*-Carvoxim ein starkes Drehungsvermögen, die daraus von mir durch Reduction erhaltenen Basen, α - und β -*r*-Carvyl-

¹⁾ Diese Berichte 20, 486.

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 119.

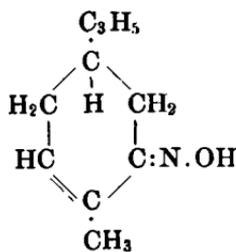
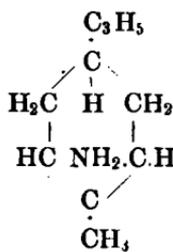
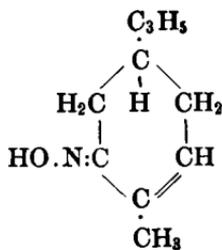
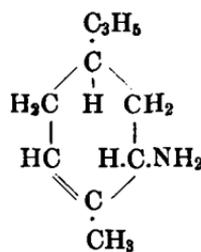
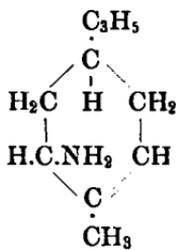
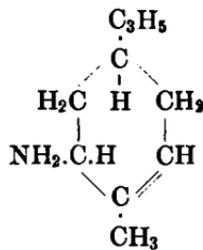
³⁾ Diese Berichte 26, 2084.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 2522.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 294, 336.

amin werden daher gleichfalls optisch activ sein müssen. Es war ferner zu erwarten, dass aus *l*-Carvoxim gleichfalls zwei isomere Basen entstehen würden, deren Derivate gleiche Schmelzpunkte, Löslichkeiten u. s. w. zeigen müssen, wie die aus den entsprechenden Basen aus *r*-Carvoxim, während ihr Drehungsvermögen das entgegengesetzte sein wird. Die einander entsprechenden Körper aus *r*- und *l*-Carvoxim werden endlich zu racemischen Verbindungen zusammentreten können, die als vollständige Analoga speciell der von Harries erhaltenen Isomeren zu betrachten sind. Diese Erwartungen sind denn auch in Erfüllung gegangen. Wenn auch die Untersuchung in Folge der Erkrankung meines Mitarbeiters früher abgebrochen werden musste, als beabsichtigt war, so ist es doch bis jetzt schon gelungen, die von der Theorie vorausgesehenen, sechs isomeren Benzoylcarvylamine zu isoliren.

Die Formeln dieser Verbindungen ergeben sich, wenn man Tiemann's und Semmler's¹⁾ Carvonformel, welche nun die von mir vor zwölf Jahren aufgestellte abgelöst hat, zu Grunde legt, wie folgt:

*r*-Carvoxim*r*-Carvylamine*l*-Carvoxim*l*-Carvylamine

Die Derivate von je zwei einander entsprechenden, entgegengesetzt drehenden Carvylaminen vereinigen sich, wenigstens so weit es sich um feste Verbindungen handelt, zu racemischen Producten.

Derivate des *r*-Carvoxims.

Das *r*-Carvoxim wurde aus dem Carvon des Handels nach der von Wallach²⁾ gegebenen Vorschrift bereitet. Die Reduction erfolgte

¹⁾ Diese Berichte 28, 2141.

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 118.

nach der von mir gegebenen Vorschrift¹⁾, indem die Lösung des Carvoxims in Weingeist mit Zinkstaub und Essigsäure so lange auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bis eine Probe beim Eingiessen in Wasser nicht mehr einen deutlichen Niederschlag von Oxim gab. Dann wurde die vom unangegriffenen Zinkstaub abfiltrirte Lösung mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether gingen nicht unbeträchtliche Mengen von regenerirtem Carvon über, das durch sein Phenylhydrazon agnoscirt wurde. Die saure Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und neuerdings mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen über calcinirter Pottasche wurde der Aether abdestillirt und der basische Rückstand der Destillation im Vacuum unterworfen. Hierbei wurden bei den verschiedenen Darstellungen die folgenden Siedepunkte beobachtet:

Druck	Siedepunkt
10 mm	94°
10 »	94°
13 »	96.5°
14 »	99—100°
14 »	98—100°.

Das scheinbar einheitliche ölige Destillat besass einen eigenthümlichen basischen Geruch und war in Wasser nicht sehr löslich. Es bestand aus zwei Basen, deren Trennung am besten durch die Nitrate gelang. Das Nitrat der als β -Carvylamin bezeichneten Base ist nämlich in Wasser schwerer löslich, als das isomere. Man neutralisirt also das Basengemenge mit verdünnter Salpetersäure und krystallisirt das ausgeschiedene Salz aus wenig warmem Wasser um. Man kann auch so verfahren, dass man die Basen in so verdünnter Salpetersäure löst, dass die Lösung klar bleibt, worauf man durch Zutropfen einer gesättigten Natriumnitratlösung fractionirt fällt, die zuerst ausgeschiedenen Antheile umkrystallisirt und zur Darstellung von Benzoyl- β -carvylamin verwendet. Die Lösung, aus der sich das Nitrat ausgeschieden hat, wird zur Gewinnung des Benzoyl- α -carvylamins verwendet. Die Ausbeute an α - und β -Verbindung ist wechselnd. Mitunter konnte die β -Verbindung in der Base überhaupt nicht nachgewiesen werden.

Benzoyl- α - r -Carvylamin, $C_{10}H_{15}NH \cdot COC_6H_5$.

Die eben erwähnte Lösung wird alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid geschüttelt. Das Benzoylderivat ist meistens noch nicht einheitlich, sondern enthält noch etwas β -Verbindung. Durch mehr-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2084.

maliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man die α -Verbindung rein. Sie bildet lange, dünne, weisse Nadeln, die bei 169° schmelzen, in Methylalkohol, Weingeist und Benzol in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich sind; Aether löst den Körper ziemlich schwierig. Die Analysen geben folgende Werthe:

Analysen: Ber. für $C_{10}H_{15}.NH.CO.C_6H_5$.

Procente: C 80.00, H 8.23.

Gef. » » 80.31, 80.41, 80.34, » 8.27, 8.34, 8.47.

Die Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Siedemethode in Benzollösung ausgeführt wurde, gab als Mittel von drei Bestimmungen 254, während das berechnete Molekulargewicht 255 ist.

Die Bestimmung des spec. Drehungsvermögens wurde, wie alle übrigen, in dieser Arbeit erwähnten derartigen Bestimmungen, mit der Lösung des Körpers in Chloroform ausgeführt. Zur Anwendung kam ein Halbschattenapparat; sämtliche Angaben der Drehungswinkel beziehen sich auf Natriumlicht. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$[\alpha]_D = \frac{100 \alpha}{p \cdot d \cdot l},$$

worin α den beobachteten Drehungswinkel, p den Gehalt an activer Substanz in 100 Theilen der Lösung, l die Länge der Flüssigkeitssäule in Decimetern und d das spec. Gew. der Lösung bei der Temperatur t° bedeutet. — Für das Benzoyl- α -*r*-carvylamin wurden folgende Werthe gefunden:

$$p = 3.918, d = 1.458, l = 1, t = 19^{\circ}, \alpha = -5^{\circ} 15'.$$

$$[\alpha]_D = -91.9.$$

Das aus *r*-Carvoxim gewonnene Benzoyl- α -*r*-Carvylamin ist demnach linksdrehend.

α -*r*-Carvylharnstoff, $C_{10}H_{15}.NH.CO.NH_2$.

Aus einer Partie der Base, welche die β -Verbindung nur in sehr geringer Menge enthielt, wurde durch Erwärmen der Lösung des salzsauern Salzes mit Kaliumcyanat der Harnstoff dargestellt. Beim Erkalten der Lösung desselben in heissem Wasser scheidet sich eine gelatinöse Masse aus, die abfiltrirt und getrocknet wird. Sie besteht aus mikroskopischen, weissen Nadelchen, die bei 187° schmelzen, in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Benzol und Chloroform nehmen in der Kälte nur wenig von dem Körper auf.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{18}N_2O$.

Procente: C 68.04, H 9.28, N 14.43.

Gef. » » 67.99, » 9.29, » 14.23.

Benzoyl- β - r -Carvylamin, $C_{10}H_{13}.NH.COC_6H_5$.

Dieser Körper wird aus dem oben erwähnten, schwer löslichen, durch Umkrystallisiren gereinigten Niträt durch Schütteln der alkalisch gemachten Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt. Die Benzoylverbindung krystallisirt aus Methylalkohol in ziemlich breiten, farblosen Nadeln, schmilzt bei 103° und ist in allen Lösungsmitteln viel leichter löslich, als die α -Verbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 80.00, H 8.23.

Gef. » » 79.72, » 8.24.

Die Bestimmung des Molekulargewichts, nach der Gefrierpunkt-methode in Benzollösung ausgeführt, ergab als Mittel von drei Bestimmungen 261, während für obige Formel 255 berechnet ist.

Bestimmung des spec. Drehungsvermögens:

$$p = 3.981, d = 1.458, l = 1, t = 19.5^{\circ}, \alpha = + 10^{\circ} 15'.$$

$$[\alpha]_D = + 176.6.$$

Die β -Verbindung aus r -Carvoxim ist demnach im Gegensatz zur α -Verbindung rechtsdrehend, und zwar dreht sie fast doppelt so stark nach rechts, als das Isomere nach links.

Derivate des l -Carvoxims.

Das l -Carvoxim wurde nach Wallach's Vorschrift aus Orangenschalenöl über das Limonennitrosochlorid bereitet. Die Reduction wurde in derselben Weise vorgenommen, wie die des r -Carvoxims. Das Basengemenge zeigte ähnliche Siedepunkte, wie das aus r -Carvoxim.

Druck	Siedepunkt
10 mm	$94-95^{\circ}$
11 »	95°
12 »	96°
14 »	98°

Die Trennung der beiden isomeren Basen erfolgte wieder mittels der Niträte. Die Benzoylirung wurde in der oben angegebenen Weise ausgeführt.

Benzoyl- α - l -Carvylamin, $C_{10}H_{13}.NH.COC_6H_5$.

Der Körper krystallisirt aus Methylalkohol in langen, dünnen, weissen Nadeln vom Schmp. 169° . Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei der entsprechenden Verbindung aus r -Carvoxim.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}.NH.COC_6H_5$.

Procente: C 80.00, H 8.23.

Gef. » » 80.27, » 8.50.

Bestimmung des spec. Drehungsvermögens:

$$p = 3.215, d = 1.474, l = 1, t = 21^{\circ}, \alpha = + 4^{\circ} 23'.$$

$$[\alpha]_D = + 92.6.$$

Das α -Derivat aus *l*-Carvoxim dreht demnach um soviel nach rechts, wie das aus τ -Carvoxim nach links dreht.

Benzoyl- β -*l*-Carvylamin, $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.

Das aus Methylalkohol umkrystallisirte Präparat gleicht im Aussehen und der Löslichkeit vollkommen der entsprechenden Verbindung aus τ -Carvoxim. Schmp. 103° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.

Procente: C 80.80, H 8.23.

Gef. » » 79.82, » 8.52.

Bestimmung des spec. Drehungsvermögens:

$p = 3.12$, $d = 1.463$, $l = 1$, $t = 21^{\circ}$, $\alpha = -8^{\circ}$.

$[\alpha]_D = -175.4$.

Die racemischen Benzoyl-carvylamine.

Nachdem, wie aus dem Obigen hervorgeht, zwei Paare von entgegengesetzt drehenden Benzoylcarvylaminen erhältlich sind, musste es möglich sein, dieselben zu zwei von einander verschiedenen racemischen Verbindungen zu combiniren. Dies ist auch der Fall. Löst man gleiche Gewichte der beiden bei 169° oder der bei 103° schmelzenden Benzoylkörper in irgend einem Lösungsmittel auf, so krystallisiren Substanzen aus, die sich von den Ausgangskörpern wesentlich unterscheiden.

Racemisches Benzoyl- α -Carvylamin, $(C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5)_2$.

Der Körper bildet, aus Methylalkohol auskrystallisirt, feine weisse Nadeln, die bei 141° , also niedriger als die activen Verbindungen, schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.

Procente: C 80.00, H 8.23.

Gef. » » 80.14, » 8.37.

Racemisches Benzoyl- β -Carvylamin, $(C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5)_2$.

Das aus den bei 103° schmelzenden Verbindungen erhältliche Product scheidet sich aus der methylalkoholischen Lösung in kleinen, anscheinend rechtwinklig abgeschnittenen Prismen aus, die bei 140° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}.NH.COC_6H_5$.

Procente: C 80.00, H 8.23.

Gef. » » 79.96, » 8.39.

Der Körper ist in allen Lösungsmitteln leichter löslich, als die andere racemische Verbindung. Verreibt man die zwei Isomeren zusammen, so erhält man ein Gemenge, das bei ca. 132° schmilzt.

Wir haben auch versucht, ob nicht vielleicht eine bei 169° und eine bei 103° schmelzende Verbindung, die verschiedenen Carvoximen entstammen, sich mit einander vereinigen können, doch ist dies nicht der Fall. Der Frage, inwiefern die α - und β -Modificationen in einander übergehen können, sind wir noch nicht nahegetreten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

382. Heinrich Goldschmidt und Fritz Buss: Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ sind die Gesetze entwickelt worden, die den zeitlichen Verlauf der Bildung der Amidoazo- und Oxyazo-Farbstoffe regeln. Wir haben speciell die Untersuchung der Amidoazofarbstoffe weiter fortgesetzt, zum Theil, um die früher gegebenen Formeln zu prüfen, zum Theil, um die Farbstoffbildung unter anderen Verhältnissen, als den bisher angewandten, zu untersuchen.

Bisher war nur die Bildung des Methylorange unter der Bedingung untersucht, dass das Dimethylanilin in Salzsäure gelöst war und Dimethylanilin und Diazobenzolsulfosäure in äquimolekularem Verhältniss zur Verwendung kamen. Für diesen Fall ergab sich die Formel

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \dots (1)$$

a bedeutet die Concentration des salzsauren Dimethylanilins und der Diazobenzolsulfosäure, b die Concentration der überschüssigen Salzsäure. Die Formel bietet die Eigenthümlichkeit, dass nach ihr die Zeit, die zur Umsetzung eines bestimmten Procentsatzes der Componenten nöthig ist, von der Concentration der Componenten unabhängig ist, vorausgesetzt, dass das Verhältniss von a zu b constant gehalten wird. Wir haben zu den schon vorliegenden Versuchen neue hinzugefügt und die Unabhängigkeit der Umsetzungszeit von der Concentration neuerdings bestätigt gefunden. Dies gilt auch, wie zu erwarten war, für den Fall, dass an Stelle des Dimethylanilins Diäthylanilin zur Verwendung kommt.

Weiter haben wir den noch nicht behandelten Fall untersucht, dass das salzsaure Salz der Base und die Diazobenzolsulfosäure nicht in äquivalenten Verhältnissen vorhanden sind. Nennen wir die 'Con-

¹⁾ H. Goldschmidt und A. Merz, diese Berichte 30, 670.