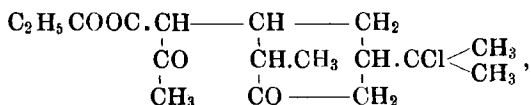


52. Paul Rabe und Karl Weilinger: Ueber die Anlagerung von Acetessigester an Carvon mittels Salzsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 3. Januar 1903; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels).

H. Goldschmidt und E. Kisser haben vor längerer Zeit¹⁾ durch Anlagerung von Salzsäure und Acetessigester an Carvon ein Product $C_{16}H_{25}O_4Cl$ erhalten, das nach unseren Untersuchungen als ein 1.5-Diketon der Formel:



Chlortetrahydrocarvonylacetessigester
[8 - Chlorterpan - 2 - on - 6 - ylacetessigester]

anzusehen ist.

Den Constitutionsbeweis für diese Verbindung konnten wir in folgender Weise erbringen.

1. Die Verbindung vermag Kaliumpermanganatlösung nicht zu entfärben. Es sind daher die beiden doppelten Bindungen des Carvons bei der Addition von Salzsäure und Acetessigester verschwunden.

2. Bei der Behandlung mit wässrig-alkoholischem Kali geht ein Theil des Chlortetrahydrocarvonylacetessigesters in Eucarvon über. Es wird also das angelagerte Acetessigester- wie Salzsäure-Molekül wieder abgespalten, und zwar vollzieht sich die Herausnahme der Salzsäure analog der von A. v. Baeyer²⁾ beobachteten Bildung des Eucarvons aus Carvonhydrobromid:



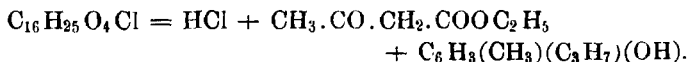
Aus diesem Abbau zum Eucarvon ergibt sich die Stellung des Chlors im Chlortetrahydrocarvonylacetessigester.

Ein anderer Theil des Chlortetrahydrocarvonylacetessigesters wird bei der Einwirkung des alkoholischen Kalis unter Abspaltung von Salzsäure und unter Eliminirung der Carbäthoxylgruppe in ein Oel $C_{13}H_{20}O_2$ übergeführt, das vielleicht mit dem in der vorausgehenden Mittheilung beschriebenen bicyclischen Ketonalkohol identisch ist.

¹⁾ Diese Berichte 20, 489 [1887]; siehe auch P. Rabe, diese Berichte 32, S4 [1899].

²⁾ Diese Berichte 27, 810 [1894]; 31, 2608 [1898].

3. Der Chlortetrahydrocarvonylacetessigester zerfällt beim Erhitzen mit Chinolin in Salzsäure, Acetessigester und Carvacrol im Sinne der Gleichung:



Während bei der ersten Spaltung der Acetessigester gleich weiter verändert wird, gelingt es bei der zweiten, den Ester in reiner Form zu isoliren.

Durch die beiden Spaltungen, welche bis zu einem gewissen Grade die Umkehrung der Synthese darstellen, glauben wir die Constitution des Chlortetrahydrocarvonylacetessigesters einwandfrei begründet zu haben.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der Chlortetrahydrocarvonylacetessigester die Erscheinung der Desmotropie zeigt. Rabe hat früher¹⁾ diesen Ester vom Schmp. 146° durch ein Natriumsalz hindurch in ein öliges Isomeres verwandelt, das im Gegensatz zum Ausgangsmaterial eine charakteristische Eisenchloridreaction liefert. Die Rückverwandlung stand noch aus. Wir haben nun beobachtet, dass sich das Oel allmählich in die ursprüngliche Substanz vom Schmp. 146° umlagert. Es liegt demnach ein Fall von Keto-Enol-Isomerie vor.

Experimentelles.

β -Chlortetrahydrocarvonyl-acetessigester (Ketoform).

Diesen β -Ester vom Schmp. 146° haben Goldschmidt und Kisser durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch gleicher Moleküle Carvon und Acetessigester erhalten²⁾. Während die Isolirung des Additionsproductes nach ihren Angaben recht mühsam ist, gestattet das folgende Verfahren leicht, grosse Mengen darzustellen.

In eine Mischung von 150 g *d*-Carvon und 130 g Acetessigester wurde unter guter Kühlung ein Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet. Die Zunahme betrug 62 g. Das Reaktionsgemisch schied beim Stehen im Eisschranke allmählich grosse rechteckige Krystalle ab. Nach 8 Tagen wurden die Krystalle nach dem Durchschütteln mit Aether abfiltrirt, mit Aether gewaschen, nach dem Zerkleinern über Aetzkali getrocknet und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Ausbeute: 140 g.

Den Angaben von Goldschmidt und Kisser, sowie von Rabe haben wir nur hinzuzufügen, dass die in Sodalösung suspendirte Substanz Kaliumpermanganat nicht entfärbt. Der Ester löst sich leicht

¹⁾ Diese Berichte 32, 84 [1899].

²⁾ l. c.

in Eisessig und beissem Benzol (ca. 1:4), schwerer in Alkohol und sehr schwer in Aether.

Natriumsalz des α -Chlortetrahydrocarvonyl-acetessigesters.

31.7 g des β -Esters vom Schmp. 146° in 300 ccm absoluten Aethers wurden mit 6.8 g frisch bereitetem Natriumäthylat versetzt. Bei gutem Umschütteln trat nach 15 Minuten Lösung ein, und nach weiteren 5 Minuten begann die Abscheidung eines weissen, fein krystallinischen Pulvers, welches sich schnell vermehrte. Nach eintägigem Stehen im Eisschranke wurde das ausgeschiedene Salz abfiltrirt, mit Aether gewaschen und im Vacuum über Kali getrocknet. Ausbeute 31.4 g.

0.3507 g Sbst.: 0.0772 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NaCl}$. Ber. Na 6.79. Gef. Na 7.13.

α -Chlortetrahydrocarvonyl-acetessigester (Enolform).

Der α -Ester wurde durch Zerlegung des oben beschriebenen Natriumsalzes gewonnen. 5 g Salz wurden mit Aether überschichtet und unter Umschütteln mit kalter verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterliess ein gelblich gefärbtes, äusserst dickflüssiges Oel, das für die analytischen Bestimmungen¹⁾ im Vacuum bei 60° getrocknet wurde.

Der α -Ester ist in den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Ligroin, sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Auch hier wurde in derselben Weise wie früher²⁾ constatirt, dass das Eintreten der Eisenchloridreaction von der Art des Lösungsmittels abhängig ist.

Verhalten des α - und des β -Esters im Schmelzflusse und in Lösungen.

Der α -Ester erleidet beim Stehen allmählich Ketisirung. Denn aus dem öligen Ester schieden sich im Verlauf mehrerer Monate Krystalle des festen β -Esters vom Schmp. 146° aus.

Umgekehrt geht der geschmolzene β -Ester theilweise in die Enolform über. So gab eine auf 146° erwärmte Probe nach 1 Minute eine schwache und nach 5 Minuten eine starke Eisenchloridreaction.

Wie im Schmelzflusse, so scheinen sich auch in Lösungen allelotrope Gemische der desmotropen Formen herzustellen. In einer gesättigten Lösung des β -Esters in 99-procentigem Alkohol liess sich

¹⁾ Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des α -Esters sind schon in diesen Berichten 32, 90 [1899] mitgetheilt worden.

²⁾ Rabe, Ann. d. Chem. 313, 180.

allerdings nach 8 Monaten noch keine Enolisirung mit Hilfe von Eisenchlorid nachweisen. Dagegen gab eine gleichconcentrirte Lösung, welche zur Beschleunigung der Umlagerung mit einer Spur Natriumäthylat versetzt war, nach 20 Stdn. eine schwache und nach 45 Stdn. eine starke Eisenchloridreaction.

Verhalten des Chlortetrahydrocarvonyl-acetessigesters
beim Kochen mit wässrig-alkoholischem Kali.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, erhält man aus dem Chlortetrahydrocarvonylacetessigester vom Schmp. 146° beim Kochen mit alkoholischem Kali Eucarvon. Daneben entsteht ein Oel $C_{13}H_{20}O_2$, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

31.6 g Chlortetrahydrocarvonylacetessigester, 23 g Aetzkali und 400 ccm 50-procentigen Alkohols wurden 10 Stdn. im schwachen Sieden erhalten. Gleich bei Beginn der Einwirkung machte sich der Geruch nach Eucarvon bemerkbar. Die Reactionsflüssigkeit wurde in viel Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und schliesslich eingedunstet. Der Rückstand (ca. 10 g) wurde durch Ausfractioniren in zwei Theile zerlegt.

Die erste Fraction (ca. 1 g) bestand aus reinem Eucarvon.

0.1704 g Sbst.: 0.4966 g CO_2 , 0.1432 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 79.50, » 9.33.

Das so gewonnene Eucarvon siedete bei 98—101° und 17 mm Druck, gab, mit methylalkoholischem Kali eingedampft, die charakteristische Farbreaction¹⁾ und lieferte, nach der Vorschrift von Wallach mit Hydroxylamin behandelt, das Oxim vom Schmp. 106°.

Die zweite Fraction (ca. 3 g) siedete bei 180—190° und 19 mm Druck und gab bei der Analyse auf die Formel $C_{13}H_{20}O_2$ stimmende Werthe.

0.2236 g Sbst.: 0.6152 g CO_2 , 0.1922 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 75.00, H 9.61.

Gef. » 75.03, » 9.55.

Verhalten des Chlortetrahydrocarvonyl-acetessigesters
beim Erhitzen mit Chinolin.

Das 1.5-Diketon zerfällt beim Erhitzen mit Chinolin in Salzsäure, Acetessigester und Carvacrol.

¹⁾ v. Baeyer, diese Berichte **27**, 812 [1894].

²⁾ Ann. d. Chem. **305**, 239 [1899].

20 g Chlortetrahydrocarvonylacetessigester und 20 g Chinolin wurden im Oelbade am absteigenden Kühler $\frac{1}{2}$ Stunde auf 215—220° erhitzt. Dabei destillirten 4.4 g eines Gemisches von Aceton und Acetessigester über. Das Aceton wurde durch Ueberführung in das Acetoxim (Krystallnadelchen vom Schmp. 60°) und der Acetessigester durch Ueberführung in das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 127° und weiter in Pyrazolblau identificirt¹⁾.

Die nicht übergegangenen Antheile des Reactionsproductes wurden in Aether aufgenommen und dieser ätherischen Lösung die sauren Bestandtheile (ca. 6 g) durch Natronlauge entzogen. Dieselben erwiesen sich der Hauptmenge nach als Carvacrol vom Sdp. 236°.

0.1187 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.0966 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.00, H 9.33.

Gef. » 79.73, » 9.04.

Zu seiner weiteren Charakterisirung wurde das Carvacrol nach der Vorschrift von Goldschmidt²⁾ in den Carbanilsäureester vom Schmp. 134—135° übergeführt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

53. R. J. Meyer und E. Goldschmidt: Salze und Doppelsalze des dreiwerthigen Thalliums.

(Eingegangen am 6. Januar 1903.)

Im Anschluss an die Versuche von R. J. Meyer³⁾ über die Halogenverbindungen des dreiwerthigen Thalliums sind wir seit längerer Zeit mit der Bearbeitung der Thalli-Sulfate, -Oxalate und -Acetate beschäftigt. Inzwischen sind von mehreren Autoren theils abgeschlossene, theils vorläufige Mittheilungen über die Sulfate erschienen⁴⁾, die uns veranlassen, unsere bisher gewonnenen Resultate im kurzen Auszuge an dieser Stelle zu veröffentlichen, obwohl sie noch lückenhaft sind.

Thallisulfate. Charakteristisch für die Sulfate des dreiwerthigen Thalliums ist ihre ausserordentliche Empfindlichkeit gegen

¹⁾ L. Knorr, diese Berichte **16**, 2597 [1883]; Ann. d. Chem. **238**, 171 [1887].

²⁾ Diese Berichte **26**, 2086 Fussnote 1 [1893].

³⁾ R. J. Meyer, Zeitschr. für anorgan. Chem. **24**, 321 [1900].

⁴⁾ Locke, Am. Chem. Journ. **27**, 280 [1902]; Piccini und Fortini, Zeitschr. für anorgan. Chem. **31**, 451 [1902]; Marshall, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22**, 596 [1899]; **24**, 305 [1902].