

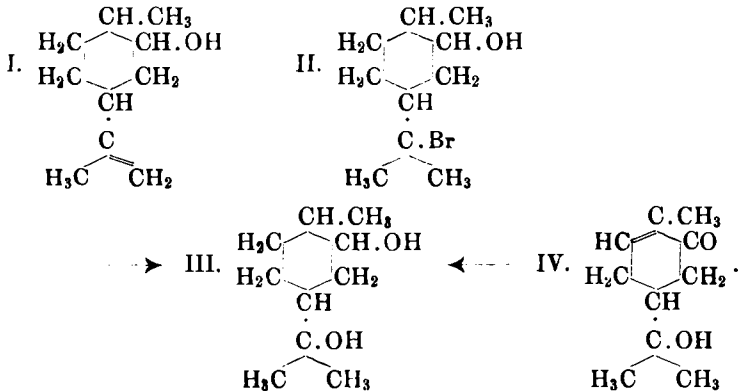
Die weitere Untersuchung der Titanatartrate und ähnlicher Verbindungen, mit der ich beschäftigt bin, soll besonders auf das Studium des Temperatureinflusses auf die Drehung ausgedehnt werden.

Berlin N., April 1905. Wissenschaftlich-chem. Laborat.

295. Hans Rupe und Paul Schlochoff: Zur Kenntniss des Carvons.

(Eingegangen am 17. April 1905.)

Schüttelt man Carvon mit Schwefelsäure, so lagert sich Wasser an, und es entsteht ein Oxydihydrocarvon. Beim Reduciren mit Natrium und Alkohol erhält man daraus eingesättigtes Dihydroxylderivat, und dieser Körper ist zweifellos identisch mit dem von Baeyer und Henrich¹⁾ aus dem Bromwasserstoffadditionsproducte (II) des Dihydrocarveols (I) dargestellten Dihydrocarveolglykol (III) (durch Behandeln des Bromides mit Silberacetat u. s. w.), sodass unserem Oxydihydrocarvon die Formel eines 8-Oxy-8.9-dihydro-carvones (IV) zukommt.



8-Oxy-8.9-dihydrocarvon. 60 g Carvon werden mit 600 g 40-procentiger Schwefelsäure 70 Stunden geschüttelt. Etwas mehr als die Hälfte des Ketones ist dann gelöst, der ungelöste Theil besteht aus unverändertem Carvon, Carvacrol und Harz; längeres Schütteln oder Verwendung stärkerer Säure verbessert die Ausbeute nicht. Man lässt in einem Scheidetrichter stehen, bis die Flüssigkeit sich geklärt hat, filtrirt vom Ungelösten ab und macht unter Eiskühlung mit Natronlauge alkalisch, indem man schon vorher mit etwas Aether überschichtete, der das ausgeschiedene Oel aufnimmt. Nach dem Abgiessen

¹⁾ Baeyer und Henrich, diese Berichte 28, 1589 [1895].

der Aetherlösung lässt man stehen, saugt und presst von dem auskrystallisirten Glaubersalze ab und behandelt das Filtrat im Extractionsapparat mit Aether. Der mit Pottasche getrocknete Aether wird abdestillirt u. s. w.

Das Oxydihydrocarvon, das in einer Ausbeute von etwa 55 pCt. vom angewandten Carvon erhalten wird, siedet unter 10 mm Druck bei 154°, 11 mm bei 155°, 14 mm bei 157—158°. Es bildet zuerst eine zähflüssige, farblose Flüssigkeit; im Sommersemester blieb der Körper stets flüssig, in den ersten Frosttagen des Winters aber krystallisirte eine Probe; damit angeimpft, erstarrten alle anderen zu einem sehr harten, blendend weissen Krystallkuchen. Da die Substanz auch in kaltem Wasser, sowie in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, so ist sie nicht leicht umzukrystallisiren, doch erhält man sie in compacten Krystallen, wenn man eine Lösung in Aether und Ligroin (in heissem Ligroin leicht löslich, scheidet sie sich beim Erkalten als Oel aus) der langsamen Verdunstung überlässt. Schmp. 41—42°. Aus wässriger Lösung ist der Körper durch Kochsalz als Oel auszusalzen. Sein Geschmack ist zuerst brennend, dann sehr bitter. In einer Lösung in Wasser oder Aceton wird Permanganat stark reducirt.

0.3306 g Sbst.: 0.8660 g CO₂, 0.2848 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.38, H 9.59.

Gef. » 71.44, » 9.63.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in Alkohol.

Sbst.: 1.2705 g, Alkohol: 11.4919 g, $\rho = 9.965$, $d^{20} = 0.8282$, $\alpha_{D,20} = +3^{\circ}33'$, $l = 1$, $[\alpha_D^{20} = +43.06^{\circ}$.

Da die spezifische Drehung des Carvons im Mittel ca. +61° beträgt¹⁾, die Lösungen in Alkohol meistens etwas stärker drehen als die Körper ohne Lösungsmittel, so sieht man, dass das Drehungsvermögen des Carvons sehr vermindert wurde dadurch, dass die das asymmetrische Kohlenstoffatom zunächst beeinflussende Doppelbindung aufgehoben worden ist.

Oxim des 8-Oxy-8.9-dihydro-carvons. Oxydihydrocarvon blieb in alkoholisch-wässriger Lösung über Nacht mit der berechneten Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat und -Bicarbonat stehen, dann wurde noch zwei Stunden unter Rückfluss erwärmt. Nach dem Eingiessen in Wasser fällt ein dickes Oel aus, das bald krystallinisch erstarrt. In Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt, prächtige, centimeterlange, concentrisch gruppirte, weisse Nadeln, Schmp. 114—114.5°. Schwer in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether löslich.

0.2118 g Sbst.: 14.6 ccm N (18°, 740 mm).

C₁₀H₁₇O₂N. Ber. N 7.66. Gef. N 7.74.

¹⁾ Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., 554.

Semicarbazon des 8-Oxy-8.9-dihydro-carvons, wurde wie gewöhnlich in concentrirt wässrig-alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat dargestellt. Nach dem Eingiessen in Wasser wird zuerst ein Oel erhalten, das bald krystallinisch erstarrt; aus verdünntem Alkohol bekommt man schöne, weisse, flache Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 176° liegt.

0.2452 g Sbst.: 40.2 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{11}H_{19}O_2N_3$. Ber. N 18.70. Gef. N 18.74.

Reduction des 8-Oxy-8.9-dihydro-carvons. 20 g Oxydihydrocarvon, gelöst in 200 ccm absolutem Alkohol, wurden, wie gewohnt, mit 24 g Natrium reducirt, zum Schlusse wurde eine Zeit lang gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure genau neutralisirt und der Alkohol durch Eindampfen in einer Schale verjagt. Es scheidet sich ein gelbes Oel aus; nach dem Erkalten wird es, besonders beim Reiben, fest. Aus der Mutterlauge kann mit Aether noch der Rest extrahirt werden. Die Substanz wird auf Thon gestrichen und einige Male aus Benzol, das erste Mal mit Thierkohle, umkrystallisirt. Derbe, weisse, concentrisch gruppirte, glänzende Prismen; sie schmelzen (bei ganz langsamem Anwärmen) bei 112—113°. Baeyer und Henrich geben 110.5—112° an.

8-Oxy-8.9-dihydro-carvon und Säuren. Wir stellten das Oxydihydrocarvon hauptsächlich dar in der Erwartung, daraus durch Kochen mit Säuren vielleicht, unter Bildung des Oxydringes, zum Ketocineol zu gelangen. Die Versuche wurden mit Schwefelsäure der verschiedensten Concentration und unter verschiedenen Bedingungen, ebenso mit Phosphorsäure und Borsäure ausgeführt; es wurde jedoch, wenn überhaupt Einwirkung stattfand, entweder nur Carvacrol oder daneben noch eine kleine Menge von Carvon gebildet¹⁾.

Glykole aus Dihydrocarveol: α - und β -2.8-Dioxy-terpan.

Schüttelt man Dihydrocarveol (I) mit Schwefelsäure, so entsteht, je nach den Bedingungen, das schon von Baeyer und Henrich aus Dihydrocarveolhydrobromid und von uns durch Reduction von 8-Oxydihydrocarvon dargestellte Dioxyterpan vom Schmp. 112—113° (III) oder aber mit diesem zusammen, in kleinerer Menge, ein neues Glykol, das sich von dem schon bekannten durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen unterscheidet.

Es liegt hier zweifellos ein Fall von geometrischer Isomerie vor; das eine Glykol gehört der *cis*-, das andere der *trans*-Form an. Bei der Reduction des Oxydihydrocarvons zum Glykol wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet; es entsteht dabei aber nur das eine der möglichen Isomeren, die hochschmelzende Form. Beim Schütteln

¹⁾ Die weitere Bearbeitung dieses Oxydihydrocarvones behalten wir uns vor.

des Dihydrocarveols mit Schwefelsäure wird dagegen kein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr eingeführt; hier aber bilden sich unter Umständen zwei Isomere nebeneinander. Welchem der beiden Glykole die *cis*- und welchem die *trans*-Form zukommt, lässt sich vorläufig noch nicht feststellen; es möge deshalb die hochschmelzende (Baeyer'sche) Modification als α , die neue, niedriger schmelzende als β -Verbindung bezeichnet werden.

α -2.8-Dioxy-terpan.

40 g Dihydrocarveol werden mit 400 g 35-procentiger Schwefelsäure 48 Stunden lang geschüttelt: ein Theil des Oeles löst sich in der Säure, der ungelöste, der ganz farblos bleibt, wird dickflüssig und harzig. Man lässt durch Stehen in einem Scheidetrichter die Lösung sich klären und zieht vom Ungelösten ab. Die saure Lösung wird unter Eiskühlung alkalisch gemacht und mit Aether gründlich extrahirt; nach dem Verjagen des Aethers krystallisirt der Rückstand bald. Das ungelöste Harz (bei Anwendung von 80 g Dihydrocarveol betrug seine Menge etwa 65 g) wird in Aether aufgenommen, die Lösung mit Soda gewaschen, mit Pottasche getrocknet und das nach dem Verjagen des Aethers zurückbleibende Product destillirt.

Unter 10 mm Druck wird zuerst eine Fraction von ca. 65—78° abgesondert; sie besteht aus Kohlenwasserstoffen und dem unten zu besprechenden Oxyd. Dann kommt eine Fraction bis etwa 120°; sie besteht grösstentheils aus Dihydrocarveol (Siedepunkt bei 10 mm Druck 106—107°), doch ist ihre Menge meistens sehr unbedeutend. Nun unterbricht man die Destillation; der Rückstand im Kolben wird nach dem Erkalten vollständig fest und kann aus Benzol umkrystallisirt werden. Die beiden Körper aus der sauren Lösung sowohl als aus dem Harze sind identisch: sie zeigen beide im reinen Zustande den Schmp. 112—113°.

0.1456 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.1513 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.73, H 11.71.

Gef. » 69.89, » 11.67.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens. Sbst.: 1.2260 g, Alkohol: 11.0333 g, $p = 10.001$, $d^{20} = 0.8272$, $l = 1$, $\alpha_{D^{20}} = + 1^{\circ} 42'$, $[\alpha]_{D^{20}} = + 20.55^{\circ}$.

Die Ausbeute ist gut, sodass diese Methode das bequemste Verfahren zur Gewinnung dieses Glykols vorstellt. Das Glykol ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in den organischen Solventien löst es sich ebenfalls leicht. Es schmeckt stark und anhaltend bitter.

β -2.8-Dioxy-terpan.

Schüttelt man Dihydrocarveol etwa 90 Stunden lang mit einer 40-procentigen Schwefelsäure, so geht viel mehr in die saure Lösung über; bei Anwendung von 40 g Dihydrocarveol konnten aus der Säure

20 g Rohproduct gewonnen werden. Einmal aus Benzol umkrystallisirt, schmolz es grösstentheils von 102—106°. Da das neue, niedriger schmelzende Glykol das in Benzol schwerer lösliche ist, so konnte es durch öfteres Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel vollkommen rein erhalten werden; bei einer Operation wurde ein Product hergestellt, das nach viermaligem Umkrystallisiren aus viel Benzol den constanten Schmp. 103—104° zeigte; ein anderes Product musste 8 Mal umkrystallisirt werden. Das bei dieser Art zu arbeiten ungelöst bleibende Harz enthält nur die hochschmelzende Verbindung; es scheint also, als ob die niedriger schmelzende Modification leichter ein Schwefelsäure-Additionsproduct liefert als die hochschmelzende. Das neue Glykol krystallisirt in feinen, weissen, atlasglänzenden Nadeln; sie bilden in trockenem Zustande eine porcellanartige Masse, die sich sehr von den glänzenden, derben Prismen der hochschmelzenden Verbindung unterscheidet. Schmp. 103—104°.

0.3243 g Stbst.: 0.8294 g CO₂, 0.3376 g H₂O.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.73, H 11.71.

Gef. » 69.75. » 11.68.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens. Stbst.: 1.2507 g, Alkohol: 11.1791 g, $p = 10.063$, $d^{20} = 0.8273$, $l = 1$, $\alpha_{D^{20}} = + 1^{\circ} 8'$, $[\alpha]_{D^{20}} = + 12.61^{\circ}$.

Beide Glykole, in welchen keine Doppelbindung mehr vorhanden ist, drehen bedeutend schwächer als Carvon und Oxydihydrocarvon.

Auch das β Glykol ist in Wasser leicht löslich. Es schmeckt kaum und nicht anhaltend bitter.

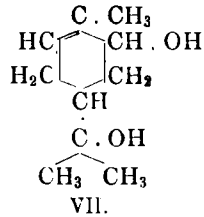
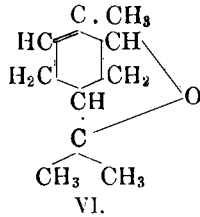
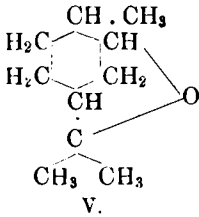
Da angenommen werden konnte, es sei wegen der höheren Concentration der Säure und der längeren Einwirkung die neue β -Verbindung aus der zuerst gebildeten α -Verbindung entstanden, so wurde eine Probe der letzteren, in 40-procentiger Schwefelsäure gelöst, 5 Tage stehen gelassen. Während dieser Zeit schied sich etwas Oel ab (Kohlenwasserstoffe und Oxyd); das Filtrat davon wurde mit Aether extrahirt, dann alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Beide Extracte enthielten aber nur die α -Verbindung, eine Umlagerung hatte also nicht stattgefunden.

Dihydro-pinol.

Wir haben die oben mitgetheilte Darstellungsweise der Dioxyterpane ausgearbeitet, um ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial zu erhalten zur Gewinnung eines dem Cineol isomeren Oxyds, des Dihydro-pinols (V). Das Pinol (VI) selbst ist von Wallach¹⁾

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 259, 315 [1890].

durch Kochen von Pinolhydrat (VII), dem Sobrerol oder »Terpentinöl-oxhydrat« Sobrero's ¹⁾ mit Schwefelsäure dargestellt worden:



Je 20 g rohes Dioxyterpan werden in Acetonlösung langsam in kochende 25 procentige Schwefelsäure, durch welche ein Dampfstrom geleitet wurde, hineintropfen gelassen; man sorgt dafür, dass das Volumen der Flüssigkeit im Kolben möglichst constant bleibt. Das angenehm riechende Destillat wird ausgeäthert, der Aether mit Chlorcalcium getrocknet.

Das so gewonnene Product besteht aus Dihydropinol, Terpenkohlenwasserstoffen, Dihydrocarveol und Cymol. 20 g Glykol gaben bei der Destillation unter 8 mm Druck: 60–80° = 7 g (enthält die Hauptmenge des Oxydes), 80–100° = 3.1 g (Mischfraction), 100–106° = 3.8 g (Dihydrocarveol). Fraction 80–100° wurde noch einmal durchfractionirt. Zur Entfernung der Terpenkohlenwasserstoffe -- von denen wir annahmen, sie beständen hauptsächlich aus Terpinen -- wurden die niedrig siedenden Antheile längere Zeit mit viel Chromsäurelösung (Beckmann'scher Mischung) geschüttelt (Terpinen durch das Nitrosit nachzuweisen, war uns allerdings nicht gelungen), denn nach Baeyer wird dieser Kohlenwasserstoff durch Chromsäure vollständig zerstört. Das so erhaltene Oel reagirte aber noch lebhaft mit Permanganat, sodass wir es vorzogen, das Rohproduct mit eiskalter Permanganatlösung so lange zu schütteln, bis das Reagens nicht mehr entfärbt wurde. 20 g Rohöl verbrauchten 1/2 L 4-procentige Lösung. Die auf solche Weise erhaltene Substanz destillirte noch nicht ganz constant und enthielt noch, wie die Analyse zeigte, einen Kohlenwasserstoff, der nur Cymol sein konnte. Wir versuchten, das Oxyd mit Hülfe eines Bromwasserstoff-Additionsproductes (Oxoniumsalz) zu reinigen; es entstanden jedoch beim Behandeln mit Eisessig-Bromwasserstoff oder mit trockenem Bromwasserstoff in Petroläther nur rothe Oele. Augenscheinlich wird also das Oxyd aufgespalten. Dagegen giebt der Körper mit Ferricyanwasserstoff nach der vortrefflichen Methode von Baeyer und Villiger ²⁾ eine Verbindung, die sich zur Reinigung gut eignet.

¹⁾ Sobrero, Ann. d. Chem. u. Pharm. 80, 106 [1851].

²⁾ Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2690 [1901].

8.2 g Oel, 4.1 g Ferricyankalium in 12.3 ccm H₂O werden mit 35 ccm 20-procentiger Salzsäure durchgeschüttelt. Der sogleich entstandene, dicke, krystallinische Niederschlag wird nach 1/2 Stunde abgesogen, in einen Kolben zurückgebracht und mit Alkohol-Aether durchgeschüttelt, wieder abgesogen und mit Alkohol-Aether gewaschen. Während nach Baeyer und Villiger die analoge Cineolverbindung durch Wasser zersetzt wird, muss in unserem Falle Sodalösung angewendet werden. Die auf solche Weise gereinigte Substanz destillirte fast vollständig unter 9 mm Druck bei 58¹/₄–58³/₄°.

0.2014 g Sbst.: 0.5747 g CO₂, 0.2180 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 0.5256 g CO₂, 0.1960 g H₂O.

C₁₀H₁₈O. Ber. C 77.87. H 11.77.

Gef. » 77.82, 77.73, » 12.10, 11.89.

Bestimmung des optischen Drehvermögens: $d^{20} = 0.9192$, $l = 1$, $\alpha_{D_{20}} = +32.09'$, $[\alpha]_{D_{20}} = +34.97^{\circ}$.

Man sieht, dass der Satz, dass durch eine Ringbildung das optische Drehungsvermögen im allgemeinen erhöht wird, auch für die Oxydbildung zutrifft, indem das Dihydropinol bedeutend stärker dreht als die beiden Dioxysterpane. — Das Oxyd bildet eine leichtbewegliche, farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, der dem des Cineols ähnlich ist, nur dass er nicht so intensiv campherartig ist, sondern noch etwas an Acetophenon erinnert.

Das Dihydropinol bildet sich auch beim Schütteln des Dihydrocarveols mit Schwefelsäure (s. oben) und findet sich in der niedrig siedenden Fraction des ungelösten Harzes; es ist reiner und enthält viel weniger Cymol als das aus den Glykolen dargestellte. Die Untersuchung dieses Oxydes wird fortgesetzt.

Basel. Universitätslaboratorium II.

296. H. Wichelhaus: Einwirkung des Phosphors auf organische Verbindungen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. April 1905.)

In meiner ersten Mittheilung über die Bildung von Naphtalin, welche beim Erhitzen von Naphtol mit rothem Phosphor eintritt¹⁾, lies ich die Frage offen, ob nur der entstandene Phosphorwasserstoff die reducirende Wirkung ausübt, oder Phosphor und phosphorige Säure mitwirken. Es war also zunächst Phosphorwasserstoff allein zur Wirkung zu bringen.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2942 [1903].