

1½ Stunden gekocht. Dabei schied sich eine Krystallmasse aus, die abfiltrirt und unter Zugabe von Ammoniak mit Alkohol in Lösung gebracht wurde, wobei rother Phosphor zurückblieb. Sodann wurde die Lösung mit Wasser ausgefällt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper krystallisirte in Form von Blättchen und zeigte den Schmp. 67—68°, unter Erweichen bei 65° (Trillat 68—69°). Das Chlorplatinat, durch Ausfällen der salzsauren Lösung des Körpers mit Platinchloridlösung hergestellt und aus Wasser umkrystallisirt, wurde bei 210° schwarz (Trillat 210—211°) und war bei 215° vollkommen zersetzt.

IV. Tetramethyldiamido-diphenyl-Propan,  
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

7 g des ungesättigten Körpers wurden mit 5 g rothem Phosphor und 25 g Jodwasserstoffsäure (concentrirt) mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann erkalten lassen, wobei sich eine Krystallmasse ausschied, die wie oben behandelt wurde. Sie ergab aus Alkohol krystallisirt weisse Nadeln vom Schmp. 50—51°.

0.1690 g Sbst.: 0.4996 g  $\text{CO}_2$ , 0.1442 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

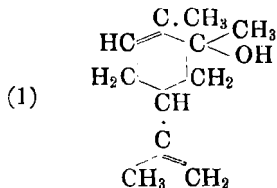
$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2$ . Ber. C 80.85, H 9.22.

Gef. » 80.62, » 9.48.

164. Hans Rupe und Karl Liechtenhan: Zur Kenntniss des Carvons. 2. (vorläufige) Mittheilung: Ueber die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvon.

(Eingegangen am 5. März 1906.)

Zur Fortsetzung der Arbeiten über die Synthese von Terpenoxyden<sup>1)</sup> beabsichtigten wir, durch Behandeln von Carvon mit Methylmagnesiumjodid den tertiären Alkohol, das Methylcarveol (1), darzu-



stellen, um von diesem aus, durch Anlagerung von Wasser u. s. w. zum Methylpinol zu gelangen, wie das mit dem Dihydrocarveol ausgeführt worden war.

<sup>1)</sup> Rupe und Schlochoff, diese Berichte 38, 1719 [1905].

Doch entsteht aus Carvon mit Grignard'schen Salzen nicht ein Alkohol, sondern ein Kohlenwasserstoff.

Methylmagnesiumjodid: 60 g Aether, 8.2 g Magnesium, 46.8 g Jodmethyl. Zu dieser Lösung lässt man langsam 45.5 g Carvon zutropfen. Nach beendigter Reaction lässt man über Nacht stehen und zersetzt wie üblich mit verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung. Die durch Jod stark gefärbte ätherische Lösung wurde bis zur Entfärbung mit Natronlauge gewaschen und nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers unter vermindertem Druck destillirt. Da aber das Product stark jodhaltig war, wurde der rohe Kohlenwasserstoff zuerst mit alkoholischem Kali und etwas Alkohol gekocht und sodann mit Wasserdampf übergetrieben, ja, nachdem einmal beim Abdestilliren des Aethers eine explosionsartige Zersetzung unter Jodwasserstoffentwicklung, wobei der Kolbeninhalt herausgeschleudert wurde, stattgefunden hatte, wurde auch dem Aether vor dem Verjagen etwas alkoholisches Kali zugesetzt. Nach mehrfach wiederholtem Durchfractioniren kochte der Kohlenwasserstoff von 68—80° unter 10 mm Druck, die Hauptmenge aber bei 74—75°, unter 9.5 mm bei 72.5—74° und unter Atmosphärendruck (745.5 mm) bei 195—197°. Wasserhelle Flüssigkeit, von angenehmem, an Limonen und Cajeputöl erinnerndem Geruche. Der Körper hat die Zusammensetzung  $C_{11}H_{16}$ .

0.1985 g Sbst.: 0.6504 g  $CO_2$ , 0.1883 g  $H_2O$ . — 0.1541 g Sbst.: 0.5045 g  $CO_2$ , 0.1459 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{16}$  Ber. C 89.12, H 10.88,  
Gef. » 89.36, 89.29, » 10.61, 10.59.

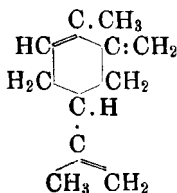
Dichte bei 20°: 0.8728.

$n_D^{20} = 1.5007$ . Ber.  $M_D = 49.46$ . Gef.  $M_D = 49.93$ .

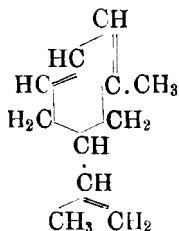
$\alpha_D^{20} = +61.40^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = +70.38^\circ$  Einige Wochen später hatte das Drehungsvermögen etwas abgenommen:  $\alpha_D^{20} = +60.82^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = +69.72^\circ$ .

Nach der Anlagerung von Magnesium-Methyljodid an das Keton hat der zunächst entstandene tertiäre Alkohol Wasser abgespalten, sehr wahrscheinlich jedoch hat sich ein Jodderivat gebildet, das Jodwasserstoff, besonders unter der Einwirkung von alkoholischem Kali, verlor. Behandelt man die Verbindung mit Brom in Chloroform- oder Eisessig-Lösung, so werden 4 Atome des Halogens aufgenommen, drei sogleich, das vierte erst nach längerem Stehen, und man erhält ein Bromadditionsproduct in Form eines zähflüssigen Oeles. Demnach hätte der Körper 2 Doppelbindungen, doch spricht seine Molekularrefraction für das Vorhandensein von dreien. Die Constitution des Kohlenwasserstoffs bleibt noch zu ermitteln, doch scheinen uns hier besonders 2 Formeln in Betracht zu kommen: entweder die neue Doppelbindung ist in die Seitenkette verlegt worden (2) oder

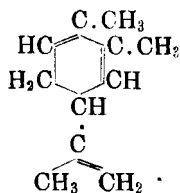
aber, es hat sich ein Siebenring gebildet, nach Analogie der Baeyer'schen Eucarvon-Bildung, welches Keton ja nach den neuesten Untersuchungen Wallach's<sup>1)</sup> ein Siebenring ist (3). Dass eine Verbindung von der Formel (4) entstanden ist, scheint uns ausgeschlossen zu sein, denn ein solcher Körper würde sich wohl zu einem Benzolderivat umlagern; auch spricht dagegen die verhältnissmässig wenig bedeutende optische Drehung. Diese Letztere müsste viel grösser sein, wäre eine neue Doppelbindung in die Nähe des asymmetrischen Kohlenstoff-Atomes gerückt.



(2)



(3)



(4)

Der Kohlenwasserstoff verbindet sich leicht und quantitativ mit Ferricyanwasserstoff, wenn man ihn mit einer concentrirten Lösung von Ferricyankalium und 20-procentiger Salzsäure schüttelt. Die Substanz bildet feine, weisse Nadelchen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Stellt man daraus den Kohlenwasserstoff durch Zersetzen mit Soda wieder dar, so erweist er sich als chlorhaltig, wendet man statt Salzsäure 45-procentige Phosphorsäure an, so bilden sich viel hochsiedende, harzige Oele, offenbar durch Oxydation entstanden. Aus diesem Grunde wurde auch die Ferricyanwasserstoffverbindung nicht analysirt. Weniger gut vereinigt sich der Kohlenwasserstoff mit Ferrocyanwasserstoff, und nur schlecht mit Kobaltcyanwasserstoff.

**Reduction des Kohlenwasserstoffes.** 15 g der Substanz werden in 45 g Amylalkohol gelöst und in die kochende Flüssigkeit allmählich 12.5 g Natrium eingetragen; zum Schluss wird noch etwas Amylalkohol zugefügt. Unter ca. 100 mm Druck wird sodann Alkohol auch Kohlenwasserstoff abdestillirt; der Letztere wird vom Amylalkohol völlig befreit, indem er so oft je eine Stunde lang mit Natrium gekocht und dann unter vermindertem Druck abdestillirt wird, bis er dabei keinen Gewichtsverlust mehr erleidet. Schliesslich war es nothwendig, ihn noch durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure von einer nicht unerheblichen (aus dem Amylalkohol stammenden) Menge piperidinartig riechender Basen zu befreien. Der Körper kochte schliesslich unter 9.5 mm Druck bei 72—74°.

<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 339, 94 [1905].

0.2481 g Sbst.: 0.8029 g CO<sub>2</sub>, 0.2515 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub> Ber. C 87.92, H 12.08.

Gef. » 88.26, » 11.34.

$d_{20} = 0.8619$ .  $\alpha_D^{20} = -26.34^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = -30.56^\circ$ .

Da die Analyse ergab, dass der Körper noch nicht ganz rein war, so wurde er noch einmal sorgfältig auf die eben geschilderte Weise reducirt und schliesslich noch über Natrium unter gewöhnlichem Drucke (Sdp 193—195° bei 745 mm) destillirt.

0.1826 g Sbst.: 0.5890 g CO<sub>2</sub>, 0.1855 g H<sub>2</sub>O. — 0.1425 g Sbst.: 0.4597 g CO<sub>2</sub>, 0.1479 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 87.92, H 12.08.

Gef. » 87.97, 87.98, » 11.37, 11.61.

$d_{20} = 0.8594$   $\alpha_D^{20} = -23.41^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = -27.18^\circ$ .

Ber.  $M_D = 49.83$ . Gef.  $M_D = 50.11$ .

Es ist hier also, wie die starke Verminderung der Dichte und des optischen Drehungsvermögens zeigen, ein Dihydroderivat entstanden.

Es scheint uns dieser Umstand für die Constitutionsformel (2) zu sprechen, denn das Phellandren, das eine analoge Constitution (die »Methen«-Gruppe .C:CH<sub>2</sub>) besitzt, ist kürzlich von Semmler<sup>1)</sup> mit Natrium und Amylalkohol reducirt worden; die Umkehrung der Drehungsrichtung wird dabei durch Auftreten eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms erklärt werden können.

Methyl-dihydrocarvon. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvon entsteht neben dem Kohlenwasserstoff noch in geringerer Menge ein Keton, das aus dem rohen Kohlenwasserstoffe mit Hydroxylamin herausgeholt werden kann. 60 g des rohen, durch Kochen mit alkoholischem Kali von Jod befreiten Kohlenwasserstoffes, 10 g in wenig Wasser gelöstes Hydroxylaminchlorhydrat, 14 g Kaliumacetat und so viel Alkohol, als zur vollständigen Lösung nöthig, werden eine Woche stehen gelassen, dann noch einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Der ketonfreie Kohlenwasserstoff wird mit Wasserdampf übergetrieben, bis das Oxim anfängt krystallinisch überzugehen<sup>2)</sup>. Das Letztere wird ausgeäthert und der Aether im Vacuum verdunstet. Nach längerem Stehen krystallisirt ein Theil davon aus; er wird von dem flüssig bleibenden durch Absaugen über einen Platinconus getrennt. Das flüssige Oxim destillirte unter 11 mm Druck grösstentheils bei 141—145°; 200 g rohes Keton ergaben etwa 25 g flüssiges und 6.8 g festes Oxim.

<sup>1)</sup> Semmler, diese Berichte 36. 1035 [1903].

<sup>2)</sup> Der übergetriebene Kohlenwasserstoff enthält immer etwas Oxim, das bei der ersten Destillation zurückbleibt.

Die beiden Oxime wurden anfangs getrennt behandelt; da es sich aber zeigte, dass das ölige bei starker Winterkälte allmählich fast ganz erstarrte, zu Krystallen, die ungefähr den Schmelzpunkt des festen hatten, da ferner das Letztere den gleichen Siedepunkt besass wie das flüssige, so wurden sie später vereinigt, um durch Kochen mit 10-procentiger Schwefelsäure zersetzt zu werden. Diese Spaltung vollzieht sich sehr langsam; beim Destilliren des ausgeätherten und zur Entfernung von stets gebildetem Phenol mit Natronlauge gewaschenen Ketons blieb immer Oxim zurück, das auf's neue mit Schwefelsäure gekocht wurde. Schliesslich wurde ein unter 9 mm Druck bei 99—100° siedendes Oel erhalten, das analysirt wurde.

0.1739 g Sbst.: 0.5043 g CO<sub>2</sub>, 0.1624 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 79.45, H 10.92.

Gef. » 79.09, » 10.45.

Nochmalige Destillation gab 2 Fractionen unter 9.5 mm Druck: 1. 97.5—99°, 2. 99—101°; beide wurden analysirt.

0.1740 g Sbst.: 0.5078 g CO<sub>2</sub>, 0.1655 g H<sub>2</sub>O. — 0.2134 g Sbst.: 0.6247 g CO<sub>2</sub>, 0.2014 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 79.45, H 10.92.

Gef. » 79.59, 79.84, » 10.64, 10.56.

Das Keton wurde nun in das Semicarbazon verwandelt. Auch hier wurde in geringerer Menge ein festes, krystallisirendes und in grösserer ein bei Zimmertemperatur sehr schmieriges, in der Kälte hartes Semicarbazon erhalten. Da das Keton anscheinend durch das Kochen mit Schwefelsäure etwas angegriffen wurde (beim Kochen mit 20-procentiger Säure wurde einmal ein viel höher siedendes Product erhalten), wurde die Spaltung des festen Semicarbazons durch  $\frac{1}{4}$ -stündiges Kochen mit 45-procentiger Phosphorsäure vollzogen. Das Product siedete unter 9.5 mm Druck bei 97—100°.

0.2874 g Sbst.: 0.8391 g CO<sub>2</sub>, 0.2763 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 79.45, H 10.92.

Gef. » 79.62, » 10.75.

Aus dem harzartigen Semicarbazon wurde ein nach zweimaliger Destillation hauptsächlich von 105—109° siedendes Keton erhalten (9 mm Druck).

0.2348 g Sbst.: 0.6819 g CO<sub>2</sub>, 0.2261 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 79.45, H 10.92.

Gef. » 79.21, » 10.77.

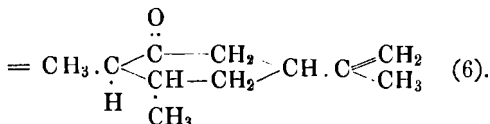
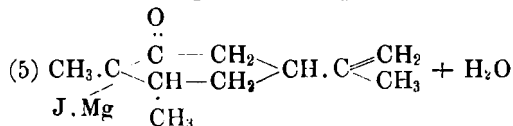
Schliesslich wurden alle Destillate vereinigt und nochmals durchfractionirt. Dabei ging die Hauptmenge bei 11 mm Druck von 102—103.5° über; wir betrachten das als den genauesten Siedepunkt, obgleich eine erneuerte Untersuchung zeigen muss, ob hier vielleicht zwei isomere Verbindungen vorliegen.

Der Körper bildet ein farbloses Oel, das sehr ähnlich wie Dihydrocarvon riecht.

$$d_{20} = 0.9270. \quad n_D^{20} = 1.48157.$$

$\mathfrak{M}_D$ . Ber. 50.51. Gef. 51.03.

Die Analyse zeigt, dass hier ein Methyl-dihydrocarvon (6) entstanden ist, indem sich Methylmagnesiumjodid an eine Doppelbindung des Carvons anlagerte (5), es kommt hier wohl nur die in der  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Keto-Gruppe befindliche in Frage, und es wäre nur noch die Stellung der Methylgruppe definitiv zu bestimmen.



Oxim. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, durchsichtigen, glänzenden Prismen vom Schmp. 135—136°.

0.3131 g Sbst.: 22.1 ccm N (20°, 744.5 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}$ . Ber. N 7.75. Gef. N 7.88.

Semicarbazon. Krystallisiert aus Methylalkohol, worin es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, in schmalen, sechsseitigen, glänzenden Blättchen. Schmp. 180—181°.

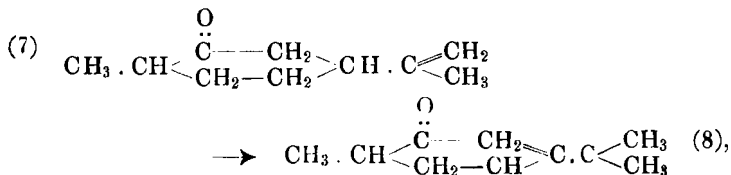
0.1385 g Sbst.: 23.5 ccm N (17°, 745 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ . Ber. N 18.86. Gef. N 19.20.

Wir sind damit beschäftigt, die Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Dihydrocarvon zu untersuchen.

## 2. Ueber das 8-Hydroxy-tetrahydrocarvon.

Wallach<sup>1)</sup> sowohl als Baeyer<sup>2)</sup> geben übereinstimmend an, dass das Dihydrocarvon (7) durch Schwefelsäure leicht zu Carvenon (8) umgelagert wird:



<sup>1)</sup> Wallach, Ann. d. Chem. 277, 110 [1893].

<sup>2)</sup> Baeyer, diese Berichte 27, 1921 [1894]; vergl. auch Tiemann, diese Berichte 31, 2890 [1898].

nach Ersterem durch Kochen mit verdünnter, nach Letzterem durch Behandeln mit kalter, concentrirter Säure. Merkwürdiger Weise aber wird das Dihydrocarvon durch Schütteln mit 40-procentiger Schwefelsäure nicht umgelagert, sondern es lagert sich Wasser an, unter Bildung des 8-Hydroxy-tetrahydrocarvons. Offenbar haben schon Baeyer und Henrich<sup>1)</sup> dieses Keton bei der Oxydation des  $\alpha$ -2.8-Dioxy-terpans mit Chromsäure erhalten, denn sie sprechen von einem »öiligen Keton«, das ein bei 139° schmelzendes Semicarbazon liefere. Soeben haben nun, im 3. Heft der diesjährigen »Berichte«, Knoevenagel und Samel<sup>2)</sup> das gleiche Hydroxydihydrocarvon beschrieben; sie erhielten es durch Reduction des Carvon-hydrats in einer Ausbeute von 45 pCt.

50 g Dihydrocarvon und 500 g Schwefelsäure von 40 pCt. werden 24 Stunden geschüttelt. Auf Zusatz von Wasser wird noch etwas unverändertes Dihydrocarvon ausgefällt; durch ein nasses Filter wird davon abfiltrirt, mit Ammoniumsulfat versetzt und im Extractionsapparat ausgeäthert. Nach dem Verjagen des mit Pottasche getrockneten Aethers wird unter vermindertem Drucke destillirt. Etwa 32 g gehen unter 13 mm Druck bei 145—148° über, bei nochmaliger Destillation unter 11 mm bei 143—144°. (Nach Knoevenagel und Samel bei 138—139° unter 9 mm.) Farbloses, durchsichtiges, sehr zähflüssiges Oel.

0.3075 g Sbst.: 0.7936 g CO<sub>2</sub>, 0.2936 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.52, H 10.66.  
Gef. » 70.39, » 10.68.

$d_{20} = 1.0083$ .  $n_D^{20} = 1.47880$ .

$M_D$ . Ber. 47.81. Gef. 48.12.

Oxim. Das Oxim (Hydroxylamin-chlorhydrat und Bicarbonat) ist in Wasser ziemlich leicht löslich; es muss ausgeäthert und der Aether im Vacuum verdunstet werden. Das zunächst hinterbleibende Oel erstarrt nach längerem Stehen zu einem Krystallkuchen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es dicke, glänzende, flächenreiche Krystalle vom Schmp. 120—121°.

0.1366 g Sbst.: 9.2 ccm N (16°, 751 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7.54. Gef. N 7.72.

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte 28, 1590 [1895].

<sup>2)</sup> Knoevenagel und Samel, diese Berichte 39, 683 [1906].

Semicarbazon. Krystallisirt aus Methylalkohol in derben, grossen, glänzenden Krystallen, welche (bei sehr langsamem Erwärmen) bei 150° weich werden, bei 157—158° schmelzen<sup>1)</sup>.

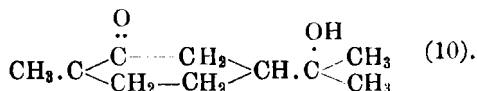
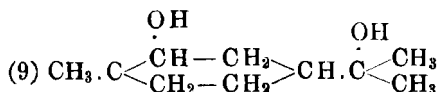
0.1133 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 730.5 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 18.53. Gef. N 18.70.

Wird das Hydroxy-tetrahydrocarvon mit 20-procentiger Schwefelsäure im Dampfstrom gekocht, so geht ein Keton über, das, wie eine genaue Vergleichung der Semicarbazone ergab, Carvenon war.

Reduction des 8-Hydroxy-tetrahydrocarvons. 10 g des Oxyketons wurden in üblicher Weise mit 100 g Alkohol und 15 g Natrium reducirt. Abblasen von unverändertem Keton, Alkohol u. s. w. mit Wasserdampf, Neutralisiren des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure, Eindampfen; das sich ausscheidende Oel erstarrt krystallinisch, wird aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Glänzende Prismen, Schmp. 112—113°. Es ist hier also nur die  $\alpha$ -Verbindung des 2.8-Dioxy-terpens entstanden<sup>2)</sup> (9).

Die Constitution des 8-Hydroxy-tetrahydrocarvons (II) ist damit bewiesen (10).



Basel, Universitätslaboratorium II.

<sup>1)</sup> Da Baeyer und Henrich für das von ihnen aufgefundenene Semicarbazon den Schmp. 139° angeben, so scheint auch das 8-Hydroxy-tetrahydrocarvon zwei isomere Semicarbazone zu liefern. Uebrigens schmolz das Semicarbazon nach dem ersten Umkrystallisiren bei 143—145°. Knoevenagel und Samel geben als Schmp. 150.5—151° an.

<sup>2)</sup> Rupe und Schlochoff, l. c.