

Das aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern gewonnene, ölige, langsam krystallisierende Gemisch wurde aus verd. warmer Essigsäure umgelöst. Es wurden weiße Nadeln erhalten, die bei 135–137° schmolzen und sich beim Liegen an der Luft wie A verhielten. Der Titration zufolge besaßen sie den Charakter einer einbasischen Säure. Aus ihren Mutterlaugen schied sich Verbindung A aus.

1.012 g Subst. B, in 5.118 g Eisessig gelöst; $d^{20} = 1.070$, $\alpha_D = -3^\circ$ ($l = 5$ cm).

0.1447 g Subst.: 0.4040 g CO₂, 0.1189 g H₂O. — 0.3270 g Subst. wurden von 2.09 ccm $n/2$ -alkohol. KOH neutralisiert (Indicator Phenol-phthalein).

C₂₀H₂₆O₃. Ber. C 76.0, H 8.8, Mol.-Gew. 316. Gef. C 76.2, H 9.1, Mol.-Gew. 312.

Verbindung C₁₀H₁₆O₃.

Am reichlichsten wurde dieser Körper bei der raschen Oxydation des Carvons mit H₂O₂ erhalten, wobei er sich aus den Mutterlaugen des Oxy-carvons ausschied. In kaltem Methanol und Benzol war er schwer löslich. Er schmolz bei 132°.

4.480 mg Subst.: 10.75 mg CO₂, 3.500 mg H₂O. — 0.2850 g Subst. wurden in alkohol. Lösung durch 3.04 ccm $n/2$ -alkohol. KOH neutralisiert (Indicator Phenol-phthalein).

C₁₀H₁₆O₃. Ber. C 65.5, H 8.7, Mol.-Gew. 187. Gef. C 65.2, H 8.7, Mol.-Gew. 184.

Das monomethylierte Produkt C₁₁H₁₈O₃ wurde durch 1-stdg. Erhitzen des Körpers C₁₀H₁₆O₃ mit Methanol, das 10% konz. SO₄H₂ enthielt, erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand bildete eine etwas viscosa Flüssigkeit von ester-artigem Geruch, die bei 15 mm von 150–155° siedete und in Wasser, besonders beim Erhitzen, ziemlich löslich war. Durch heiße wäßrige KOH wurde sie nur langsam verseift, wobei der Ausgangskörper regeneriert wurde. $d^{20} = 1.043$, $n_D = 1.4748$.

0.1305 g Subst.: 0.3193 g CO₂, 0.1096 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₃. Ber. C 66.7, H 9.1. Gef. C 66.8, H 9.4.

258. W. Treibs: Über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf das Oxy-carvon und die Umlagerung der Reaktionsprodukte in aromatische Verbindungen.

(Eingegangen am 14. Juli 1932.)

Rupe und Lichtenhein¹⁾ erhielten durch Einwirkung von Methylmagnesiumhaloid auf Carvon ein 2-Methylmenthatrien, das zu einer längeren Erörterung über die Verwendbarkeit des Brechungsexponenten für die Festlegung seines chemischen Baues Veranlassung gab²⁾, und für das schließlich auf Grund der Exaltation im Brechungsvermögen Auwers und Eisenlohr³⁾ die Formeln I oder II als wahrscheinlich ansprachen, ohne sich jedoch für eine von beiden zu entscheiden. In analoger Reaktionsfolge gewannen Klages und Sommer²⁾ das 2-Äthyl- und das 2-Propylmenthatrien und stellten Semmler und Mitarbeiter⁴⁾ durch Addition

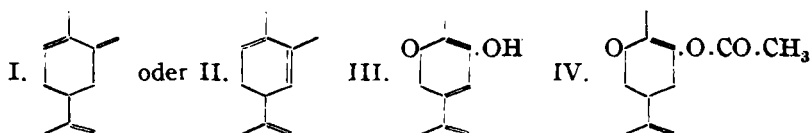
¹⁾ B. 39, 1120 [1906].

²⁾ Klages u. Sommer, B. 39, 2306 [1906], 40, 2360 [1907].

³⁾ B. 48, 827 [1910].

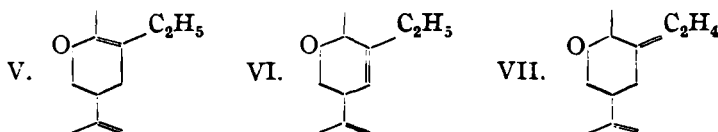
⁴⁾ B. 50, 1833 [1917].

von Isoamyl-magnesiumjodid an Carvon und Wasser-Abspaltung einen Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff dar, dem sie einen der Formel II analogen Bau zusprachen. Die Methyl-, Äthyl- und Propyl-menthatriene ließen sich durch salzsäure-haltigen Eisessig (Rupe) oder Erhitzen (Auwers) in die betreffenden aromatischen Kohlenwasserstoffe, das Methyl- bzw. Äthyl- und Propyl-cymol, umlagern. Ähnliche Verlagerungen der aliphatischen Doppelbindung in den Ring konnten beim Carvon bewirkt werden, das bekanntlich unter dem Einfluß saurer Agenzien in Carvacrol übergeht, und beim Oxy-carvon, das Treibs⁵⁾ durch konz. Schwefelsäure, sowie durch wasser-freie Metallsalze in ein 2-faches Phenol, das 2.6-Dioxy-cymol, überführte.



An ein Mol. Oxy-carvon⁶⁾ ließ sich auch bei Anwendung eines großen Überschusses von Äthyl-magnesiumbromid (2 Mol.) nur 1 Mol. des Grignardschen Reagens anlagern. Das feste Additionsprodukt war sehr schwer zerlegbar und spaltete bei der Zersetzung, trotz starker Kühlung, Wasser ab, so daß statt des tertiären Alkohols ein Monoketon $C_{12}H_{18}O$ erhalten wurde, das über ein in großen, gut ausgebildeten Prismen krystallisierendes Semicarbazon leicht gereinigt werden konnte und eine gelbstichige Flüssigkeit von schwachem, etwas aromatischem Geruch darstellte.

Bei Einwirkung eines Überschusses (2 Mol.) von Äthyl-magnesiumbromid auf den Essigsäure-ester des Oxy-carvons (1 Mol.) (IV) trat Addition von je 1 Mol. des Grignardschen Reagens an das Essigsäure- und an das Oxy-carvon-Carbonyl ein. Nach Zersetzung des Additionsproduktes und Behandlung mit warmer Alkalilauge zwecks Spaltung ev. noch vorhandenen Esters wurde neben dem aus der Essigsäure gebildeten tertiären Alkohol das gleiche Keton $C_{12}H_{18}O$ gewonnen wie aus Oxy-carvon und Äthyl-magnesiumbromid, jedoch in erheblich reinerer Form.

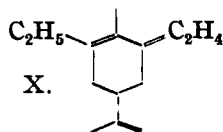
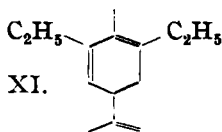
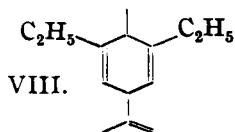


Für das Keton $C_{12}H_{18}O$ kamen die 3 Formeln V–VII in Betracht. Es nahm in Chloroform-Lösung nur 2 Atome Brom pro Mol ohne Verfärbung und HBr-Abspaltung auf. Bei der Hydrierung nach Skita kam die Wasserstoff-Aufnahme nach Absorption von 2 Atomen H pro Mol fast völlig zum Stillstand. Die Bildung einer Keto-oxydo-Verbindung, $C_{12}H_{18}O_2$, die für die α,β -ungesättigten Ketone charakteristisch ist, trat bei möglichster Beschränkung der Gegenwart von Wasser durch Verwendung von wasserfreier methanolischer Kalilauge und von 30-proz. Wasserstoffsperoxyd ein. Es dürfte demnach ein Äthyl-carvon der Formel V vorliegen.

⁵⁾ B. 64, 2184 [1931].

⁶⁾ B. 64, 2182 [1931], 65, 1314 (voranstehende Mitteilung) [1932].

An das Äthyl-carvon konnte ein weiteres Mol Äthyl-magnesiumbromid angelagert werden. Die Additionsverbindung spaltete ebenfalls bei der Zersetzung Wasser ab, so daß statt des zunächst entstandenen tertiären Alkohols ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$ erhalten wurde, der leicht-flüssig und fast geruchlos war. Gegen Permanganat war er ungesättigt und löste sich in konz. Schwefelsäure unter Erwärmung und Braunfärbung. Es war also ein 2.6-Diäthyl-menthatrien entstanden. Eine spontane Umlagerung in den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoff war noch nicht erfolgt. Bezüglich seines chemischen Baues war zwischen den 3 Formeln VIII—X zu entscheiden. Der Kohlenwasserstoff zeigte in seinem Verhalten



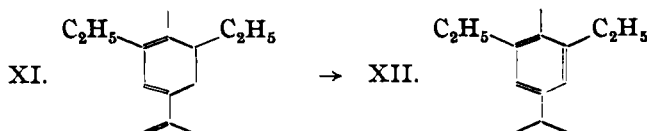
große Ähnlichkeit mit dem Methyl-menthatrien von Rupe¹⁾. Er war gleichfalls an der Luft unbeständig und wurde bereits nach wenigen Tagen viscos und fadenziehend. Ebenso wie das Methyl-menthatrien lagerte er in Chloroform-Lösung ohne Verfärbung 4 Bromatome pro Mol an, und wie dieses gab er mit HCl-haltiger Ferrocyanalkium-Lösung eine weiße, in Methanol lösliche Fällung. Sein Brechungssexponent zeigte eine erhebliche Exaltation, was die Formel VIII, die nach Aufwers²⁾ ein normales optisches Verhalten zeigen müßte, ausschließt. Er ließ sich leicht in den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoff umlagern, wobei die Exaltation zurückging (s. unt.). Eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln IX und X konnte noch nicht getroffen werden.

Für die Verlagerung der aliphatischen Doppelbindung in den Ring erwies sich bei Carvon und seinen Abkömmlingen Jod als besonders geeigneter und präparativ einfacher Katalysator, da es beim Siedepunkt der betreffenden Verbindung in sehr geringer Menge quantitative Umwandlung bewirkte, ohne daß z. B. beim Oxy-carvon die Ausbeute an 2.6-Dioxy-cymol durch weitere Einwirkung vermindert wurde. Der Beginn der Reaktion wurde meist durch augenblickliches Verschwinden, das Ende durch Wiederauftreten der braunen Jodfarbe und durch violetten Joddampf über dem Reaktionsprodukt angezeigt, so daß die katalytische Wirkung des Jods auf stets wiederholter Anlagerung und Abspaltung des Jods oder des intermediär gebildeten Jodwasserstoffs beruhen dürfte. Auch ähnliche Bindungsverschiebungen, wie die Umwandlung des Dihydro-carvons in das Carvenon, lassen sich auf die gleiche Art bewirken.

Das Äthyl-carvon wurde beim Siedepunkt durch Jod unter Aufsieden in das isomere Äthyl-carvacrol (XI) umgelagert. Das Umwandlungsprodukt war eine ziemlich viscos Flüssigkeit, zeigte beim Erhitzen Phenol-Geruch und war in wäßriger Lauge nur wenig löslich, aus welcher Lösung es durch CO_2 wieder gefällt wurde. Im Gegensatz zum Ausgangs-Keton reagierte es mit Semicarbazid-Mischung nicht mehr, bildete dagegen ein krystallisiertes Benzoat und ein Phenyl-urethan.

Die Umlagerung des zum Sieden erhitzten 2.6-Diäthyl-menthatriens in das 2.6-Cymol (XII) erfolgte bei Zugabe von Jod unter starker Reaktion.

Der Übergang wurde durch die Beständigkeit des Reaktionsproduktes gegen Permanganat-Lösung und gegen Brom, sowie durch seine Unlöslichkeit in kalter konz. Schwefelsäure dargetan. Letzteres Verhalten diene zu seiner völligen Befreiung von ungesättigten Anteilen.



Die Tabelle zeigt den Vergleich der Dichten und Refractionen des Carvons und des Äthyl-carvons, sowie des Äthyl- und des Diäthyl-menthatriens und ihrer aromatischen Umlagerungsprodukte:

	Dichte	Refraction
Carvon	0.965	1.499
Carvacrol	0.963	1.5203
Äthyl-carvon	0.9546	1.5030
Äthyl-carvacrol	0.9670	1.5202
2-Äthyl-menthatrien (Klages)	0.888c	1.5085
2-Äthyl-cymol (Klages)	0.8706	1.4970
2.6-Diäthyl-menthatrien	0.8863	1.5130
2.6-Diäthyl-cymol	0.8846	1.5000

Es ist eine Untersuchung im Gange, Isoamyl-magnesiumhalogenid auf das Oxy-carvon einwirken zu lassen, um, entsprechend der von Semmler und Mitarbeitern⁴⁾ beim Carvon bewirkten Reaktionsfolge, vom Oxy-carvon aus zu einem Sesquiterpen-keton und einem Diterpen zu gelangen.

Beschreibung der Versuche.

A. Zu einer Grignardschen Lösung aus 8.5 g Mg und 35 g Bromäthyl in 100 ccm Äther ließ man unter Kühlung eine Suspension von 20 g Oxy-carvon in 100 ccm wasser-freiem Äther hinzufießen, wobei heftige Reaktion eintrat und Ausscheidung einer festen, grauen Masse erfolgte. Zum Schlusse wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die grauen Krusten wurden nur langsam durch Eis und verd. SO_4H_4 zersetzt. Die Äther-Lösung wurde mit verd. SO_4H_2 , Wasser und schließlich mit Natronlauge gewaschen. Der Äther-Rückstand siedete nach 2-maligem Fraktionieren bei 14 mm von 130–136°. Da die Analyse zu hohe C- und H-Werte ergab, wurde das gesamte Reaktionsprodukt in Methanol-Lösung mit Semicarbazid-Mischung behandelt, worauf sich nach 24 Stdn. das Semicarbazon in großen, schief abgeschnittenen Prismen abgeschieden hatte, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 160–161° schmolzen. Aus dem Semicarbazon wurde durch Kochen mit wäßriger Oxalsäure das Keton regeneriert; es bildete eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von schwachem, aromatischem Geruch, die bei 15 mm Druck bei 142° siedete.

0.1300 g Sbst.: 0.3842 g CO_2 , 0.1190 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 80.9, H 10.1. Gef. C 80.6, H 10.2.

Semicarbazon: 0.1420 g Sbst.: 22.2 ccm N (17°, 732 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON}_3$. Ber. N 17.9. Gef. N 17.7.

Der ziemlich geringe, nicht mit Semicarbazid umgesetzte, sauerstoff-ärmere Anteil wurde bisher nicht weiter untersucht.

B. 20 ccm Oxy-carvon-acetat wurden ebenso wie das Oxy-carvon mit Äthyl-magnesiumbromid umgesetzt. Es schieden sich zunächst viscose Massen ab, die sich wieder lösten. Bei Fortschreiten der Reaktion trat erneut eine feste Abscheidung auf. Das Reaktionsprodukt wurde nach 2-stdg. Erhitzen mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Bei der Vakuum-Destillation ging zunächst ein niedrigsiedender Körper über, der bei gewöhnlichem Druck bei 122–125° siedete, und der das durch Umsetzung von Äthyl-magnesiumbromid mit der Essigsäure des Oxy-carvon-acetates entstandene Diäthyl-methyl-carbinol war.

0.1235 g Sbst.: 0.3208 g CO₂, 0.1458 g H₂O.

C₈H₁₄O. Ber. C 70.6, H 13.7. Gef. C 70.9, H 13.2.

Der höher siedende Anteil wurde mit 20-proz. wäßriger Lauge längere Zeit erwärmt und ging dann bei 22 mm von 148–152° über. Nach der Dichte ($d^{15}_4 = 0.9543$) und Verbrennung lag bereits ziemlich reines Keton vor. Sein Semicarbazon hatte den gleichen Krystall-Charakter wie das des Ketons aus Oxy-carvon und ergab im Gemisch mit diesem keine Schmp.-Depression. Eine fraktionierte Krystallisation des Semicarbazons zeigte, daß nur ein Keton vorlag.

0.1257 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.9, H 10.1. Gef. C 80.5, H 10.2.

0.346 g Keton in Chloroform-Lösung verbrauchten bei Titration mit einer Lösung von 80 g Brom pro Liter im gleichen Lösungsmittel 2.8 ccm. Bei weiterem Zusatz der Bromlösung trat Verfärbung und Bromwasserstoff-Abspaltung ein. Berechnet wurde ein Verbrauch von 3 ccm zur Absättigung einer Doppelbindung. Das Dibromid war flüssig und an feuchter Luft zersetzlich.

Keto-oxydo-verbindung.

Eine in einer Kältemischung gekühlte Lösung von 5 g Keton wurde mit einer Lösung von 2 g Ätzkali in 20 ccm Methanol und mit 7.5 ccm 30-proz. H₂O₂ abwechselnd in kleinen, einander entsprechenden Portionen versetzt. Nach 4-stdg. Verbleiben im Eis und 1-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Produkt in Wasser gegossen, ausgesalzen, im Scheidetrichter getrennt und in Äther aufgenommen. Der Äther-Rückstand wurde 5-mal bei 13 mm fraktioniert. Die höchstsiedenden Anteile (2 ccm) gingen bei 137–139° über. $d^{20}_4 = 1.014$, $n_D^{20} 1.4895$.

0.1238 g Sbst.: 0.3385 g CO₂, 0.1053 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₂. Ber. C 74.2, H 9.3. Gef. C 74.6, H 9.5.

Diäthyl-menthatrien.

Zur Grignardschen Lösung von 4.2 g Mg und 17 g Bromäthyl in 100 ccm Äther ließ man 8 ccm Äthyl-carvon in 20 ccm wasser-freiem Äther langsam hinzutropfen, dann wurde 2 Stdn. gekocht, wobei keine Abscheidung eintrat. Das mit Eis und verd. SO₄H₂ vorsichtig zersetzte Reaktionsprodukt ging nach der gleichen Aufarbeitung, wie oben beim Oxy-carvon beschrieben, bei 15 mm von 124–125° einheitlich über und war farblos und sehr dünnflüssig.

0.1235 g Sbst.: 0.4020 g CO₂, 0.1300 g H₂O.

C₁₄H₂₂. Ber. C 88.5, H 11.5. Gef. C 88.7, H 11.8.

0.227 g verbrauchten in Chloroform-Lösung 4.6 ccm einer Lösung von 80 g Brom im gleichen Lösungsmittel. Bei weiterem Zusatz der Bromlösung trat Verfärbung ein. Berechnet wurde ein Verbrauch von 4.8 ccm Bromlösung zur Absättigung zweier Doppelbindungen.

Äthyl-carvacrol.

In das zum Sieden erhitzte Äthyl-carvon (je 5 ccm) wurde ein Körnchen Jod eingetragen, wobei ziemlich heftige Umlagerung erfolgte. Das Reaktionsprodukt wurde durch Schütteln mit einer wäßrigen Lösung von Natriumthiosulfat und etwas schwefliger Säure entfärbt, mit verd. wäßriger NaOH gewaschen und siedete bei gewöhnlichem Druck bei 265°. Mit Semicarbazid-Mischung war nach 14 Tagen noch kein Umsatz eingetreten.

0.1130 g Sbst.: 0.3338 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₁₂H₁₈O. Ber. C 80.9, H 10.1. Gef. C 80.5, H 10.3.

1 ccm wurde mit 1 ccm Phenylisocyanat erhitzt, worauf nach kurzem Stehen Festwerden der Reaktionsmasse eintrat. Nach Umkrystallisieren aus heißem Benzol bildete das Phenyl-urethan weiße Nadeln und Spieße, die bei 157° schmolzen.

0.1370 g Sbst.: 5.3 ccm N (16°, 734 mm). — C₁₉H₂₃O₂N. Ber. N 4.6. Gef. N 4.4.

Der nach Schotten-Baumann gewonnene Benzoesäure-ester bildete nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther mit wenig Petroläther kurze Prismen, die bei 53–54° schmolzen.

0.1268 g Sbst.: 0.3765 g CO₂, 0.0918 g H₂O.

C₁₈H₂₂O₂. Ber. C 80.8, H 7.8. Gef. C 81.0, H 8.1.

Diäthyl-cymol.

Bei Hinzufügen eines Körnchens Jod zu dem auf den Siedepunkt erhitzten Diäthyl-menthatrien trat sehr starkes Aufsieden ein. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Äthyl-carvacrol beschrieben. Das Reaktionsprodukt wurde zwecks Reinigung mehrmals mit konz. SO₄H₂ durchgeschüttelt, mit Wasser und verd. wäßriger Lauge gewaschen. Es war dann eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, cymol-artigem Geruch, die bei gewöhnlichem Druck bei 243–245° siedete.

0.1140 g Sbst.: 0.3698 g CO₂, 0.1202 g H₂O.

C₁₄H₂₂. Ber. C 88.5, H 11.5. Gef. C 88.8, H 11.8.

259. W. Dilthey und R. Wizinger: Konstitution und Farbe. (Heteropolare, XVII. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 29. Juli 1932.)

Vor kurzem hat A. Burawoy¹⁾ vergeblich versucht, einige gegen seine Anschauungen vorgebrachte Einwendungen zu widerlegen. Burawoy muß zugeben, daß auf optischem Wege in den Alkalisalzen der Nitro-phenole ein chinoides System nicht erkennbar ist. Diese Unmöglichkeit muß natürlich auch für Farbsalz-Kationen anerkannt werden, und damit entfällt auch für diese das chinoide Strichsystem.

Eine weitere Frage wäre nun die, ob konjugierte Systeme einen Ersatz für die chinoide Schreibweise bieten können. Schon aus didaktischen

¹⁾ A. Burawoy, B. 65, 947 [1932].