

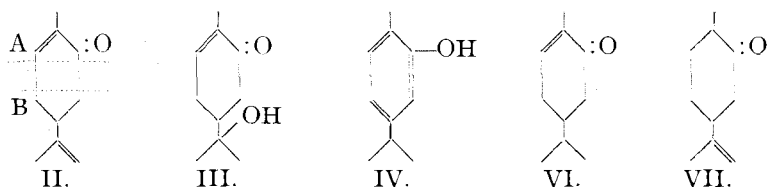
72. W. Treibs: Über die Addition von Alkoholen an Doppelbindungen, I. Mitteil.: Anlagerung von Alkoholen an Carvon und Dihydro-carvon.

(Aus Freiburg i. Br. eingegangen am 25. Januar 1937.)

Bekanntlich lagern ungesättigte Verbindungen die Bestandteile des Wassers an ihre Doppelbindung an unter Bildung von Alkoholen, wobei starke Säuren, besonders Schwefelsäure, seltener Laugen als Reaktionsbeschleuniger dienen. So wird H_2O in der Terpenchemie häufig unter Mithilfe kalter verd. SO_4H_2 an die Isopropenylgruppe addiert (z. B. an Limonen, Carvon, Dihydro-carvon, Citronellol). Hingegen sind nur wenige Fälle der katalytischen Anlagerung von Alkoholen an Äthylenbindungen bekannt: Nach Semmler¹⁾ katalysieren Mineralsäuren die Darstellung von Isobornyl-äther aus Camphen und Alkohol. Reychler²⁾ erhielt mittels Schwefelsäure bei 100° aus Trimethyl-äthylen und Methanol in 50-proz. Ausbeute den Äther I, $(CH_3)_2C(O.CH_3).CH_2.CH_3$. Die Addition des Alkohols und die erwähnte Anlagerung von H_2O erfolgen völlig gleichartig, indem die OH- bzw. OCH_3 -Gruppe an das wasserstoffärmere C-Atom der Äthylenbindung treten.

Theoretisch sind 2 Fälle der Addition eines Alkohols $R.OH$ an eine Doppelbindung $>C:C<$ denkbar: a) die OR-Gruppe lagert sich an ein C-Atom an, das H-Atom an das andere, der von Reychler²⁾ verwirklichte Fall: $>C:C< + R.O.H \rightarrow >C(O.R).CH<$; b) das Radikal R lagert sich an das eine C-Atom an, die OH-Gruppe an das zweite: $>C:C< + R.OH \rightarrow >C(R).C(OH)<$. Fall a) führt also zu einem Alkyläther mit unverändertem, Fall b) zu einem Alkohol mit vergrößertem Kohlenstoffgerüst des Äthylenaddenden.

Während Carvon (II) durch kalte wäbr. Schwefelsäure in Oxy-dihydrocarvon (III)³⁾ übergeführt wird, wird es von SO_4H_2 -haltigen Alkoholen bei Zimmertemperatur nicht angegriffen. Bei der Einwirkung letzterer Reaktionsmischungen in der Wärme wurde Übergang in das aromatische



Carvacrol (IV) erwartet, da das sehr labile Keton seine aliphatische Doppelbindung unter dem Einfluß umlagernder Agenzien (z. B. heißer Mineralsäuren, Jod usw.) in den Ring verlagert⁴⁾. Statt dessen entstand jedoch bei mehrstündiger Einwirkung siedenden Methanols mit einem Gehalt von 8–10% an konz. SO_4H_2 ein flüssiger Körper $C_{12}H_{20}O_2$ (V), dessen starke optische Drehung ein aromatisches System ausschloß: $C_{10}H_{14}O + 2CH_3OH = C_{12}H_{20}O_2 + H_2O$. In dem Reaktionsprodukt V ist trotz Anlagerung von 2 Mol. Alkohol nur eine Methoxylgruppe analytisch nachweisbar. Daher kann sich nur ein Methanolkemolül an eine der beiden Doppelbindungen des Carvons

¹⁾ B. **33**, 3429 [1900].

²⁾ C. **1907** I, 1125.

³⁾ B. **38**, 1719 [1905].

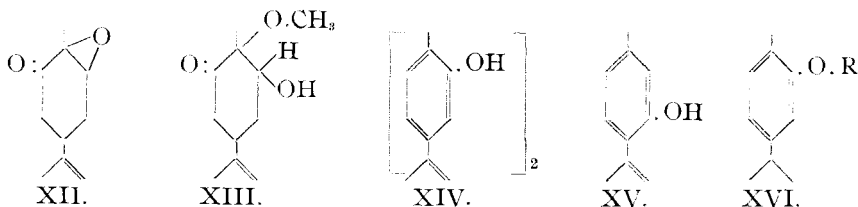
⁴⁾ Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Öle (III. Auflage) I, S. 559.

nach Fall a angelagert haben. Das C-Atom des zweiten muß (Fall b) in das Kohlenstoffgerüst des Ketons eingebaut worden sein. Für diese Umsetzungen kommen 2 reaktionsfähige Molekülstellen des Ketons in Betracht: 1) die Ketogruppe samt benachbarter cyclischer Doppelbindung (Formelteil IIA). 2) die aliphatische Doppelbindung der Isopropenylgruppe (Formelteil IIB). Um den Ort des chemischen Angriffes festzulegen, wurden 2 Verwandte des Carvons, die jeweils nur eines dieser beiden Zentren enthielten, der gleichen Behandlung unterzogen, nämlich das Carvotan-aceton (VI) und das Dihydro-carvon (VII). Ersteres veränderte sich unter der Einwirkung siedender methylalkoholischer Schwefelsäure nicht. Letzteres setzte sich damit in völlig gleichartiger Weise wie das Carvon zu einem flüssigen Körper $C_{12}H_{22}O_2$ (VIII) um. Da Semicarbazone der Anlagerungsprodukte V und VIII bewiesen, daß die Ketogruppe nicht an der Reaktion beteiligt ist, müssen beide Abwandlungen a und b an der aliphatischen Doppelbindung des Carvons und Dihydro-carvons vor sich gegangen sein. Erwartungsgemäß ließ sich V, gerade so wie sein Ausgangskörper Carvon, in eine Keto-Oxydo-Verbindung überführen (eine für α, β -ungesättigte Ketone charakteristische Reaktion) und verhielt sich im Gegensatz zu VIII gegen Brom und Oxydationsmittel ungesättigt. Da es bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 2 Äquivalenten Wasserstoff in VIII übergeht, müssen beide Reaktionsprodukte V und VIII in demselben Verhältnis zu einander stehen wie ihre Muttersubstanzen Carvon und Dihydro-carvon.

Durch das nächsthöhere Homologe des Methanols, den Äthylalkohol, konnte das Carvon in der Wärme in Gegenwart von 8—10% Schwefelsäure genau in gleicher Weise in das entsprechende flüssige Derivat $C_{14}H_{24}O_2$ (X) übergeführt werden. Im Anlagerungsprodukt ist eine Äthoxylgruppe nachweisbar. Durch ein Oxyd (XI) läßt es sich als α, β -ungesättigtes Keton charakterisieren. Wie bereits früher in zahlreichen Fällen festgestellt, ist auch hier der Übergang der Ketone in ihre Oxyde mit einem Umschlag der optischen Drehung verbunden.

Man kann zur Erklärung der Entstehung obiger Körper annehmen, daß die Alkohole durch die Schwefelsäure zu Äthern dehydratisiert werden, und daß letztere sich an die Doppelbindung der Isopropenylgruppe anlagern. Obwohl Aschan⁵⁾ mit kaltem H_2SO_4 -haltigem Äther aus ungesättigten Terpenen nur Alkohole erhielt, scheinen noch nicht abgeschlossene Versuche obige Annahme zu bestätigen.

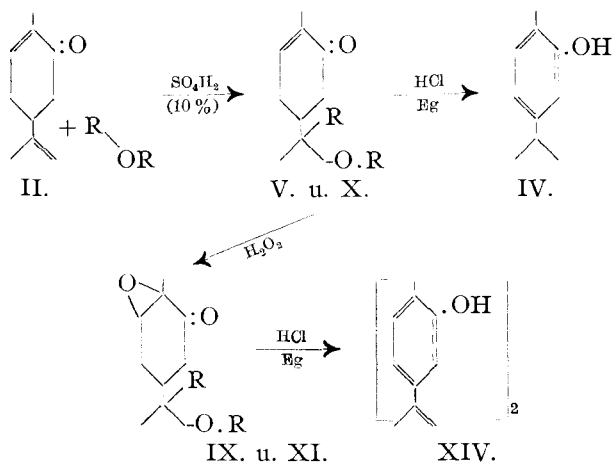
Heißer HCl-haltiger Eisessig spaltete beide angelagerten Alkoholmoleküle bzw. das angelagerte Äthermolekül wieder ab, wobei die Additionsprodukte aus Carvon (V und XI) in Carvacrol (IV) übergingen, während das Derivat VIII des Dihydro-carvons in ein racemisches Keton $C_{10}H_{16}O$, wahrscheinlich Carvenon, verwandelt wurde. Die Anlagerungskörper verhalten



⁵⁾ Aschan, Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten, S. 208 [1929].

sich also genau so wie ihre unveränderten Muttersubstanzen. Ebenso wie das einfache Carvon-oxyd (XII) und dessen methyliertes Derivat⁶⁾ (XIII) gehen ihre Oxyde IX und XI bei der gleichen Behandlung mit heißem HCl-haltigen Eisessig in das feste dimere Dehydro-carvacrol ($C_{10}H_{12}O$)₂ (XIV) über. Während andere Phenole mit Isopropenyl-Seitenkette, z. B. das isomere, nahe verwandte Dihydro-thymol (XV), ebenfalls zur Dimerisierung neigen, sich aber durch Destillation im Vakuum wieder depolymerisieren lassen, ist dies beim Dehydro-carvacrol nicht der Fall. Doch spricht seine Sublimationsfähigkeit für vorübergehende Spaltung in das Monomere.

Die beschriebenen Reaktionen werden am besten durch folgende Formelreihe wiedergegeben:



Die Dehydrierung verschiedener Sesquiterpene zum aromatischen Eudesmen⁷⁾, die mit der Eliminierung einer angularen, also quartären Methylgruppe verbunden ist, beweist, daß die zur Erklärung obiger Versuchsergebnisse angenommene Abspaltung der durch Äther-Anlagerung entstandenen quartären Alkylgruppe möglich ist.

Wird die Behandlung des Carvons mit heißen Alkoholen in Gegenwart stärkerer SO_4H_2 -Konzentrationen (über 20%) oder bei höheren Temperaturen (z. B. mit *n*-Butylalkohol bei dessen Siedetemperatur) ausgeführt, so werden statt der beschriebenen hydro-aromatischen Additionsprodukte die nunmehr leicht zugänglichen aromatischen Alkyl-carvacryläther (XVI) erhalten. Zweifellos sind auch hierbei die Anlagerungskörper der betreffenden Alkohole an die extracyclische Doppelbindung des Ketons als Zwischenprodukte anzunehmen.

Die Versuche über die Anlagerung von Alkoholen an Doppelbindungen werden fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

$C_{12}H_{20}O_2$ (V) aus Carvon und Methanol.

50 g Carvon werden mit einer Mischung von 100 ccm Methanol und 8—10 g konz. SO_4H_2 16 Stdn. zum Sieden erhitzt, mit Wasser verdünnt, in

⁶⁾ B. **65**, 1316 [1932]; **66**, 615 [1933].

⁷⁾ Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Öle (III. Auflage) I, 370.

Äther aufgenommen, wiederholt mit wäbr. Lauge ausgeschüttelt und nach Abdampfen des Lösungsmittels bei 17 mm fraktioniert. (Ausb. an V 50%). Das als Vorlauf zurückgewonnene Carvon wird erneut auf die gleiche Art behandelt.

Sdp.₁₇ 130—131°; d_{15} 0.994; n_D^{15} 1.4972; α_D +40.5°.
2.751 mg Sbst.: 7.43 mg CO₂, 2.45 mg H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 0.1945 g AgJ (Zeisel).
C₁₂H₂₀O₂. Ber. C 73.5, H 10.2, OCH₃ 15.8.
V. Gef. „ 73.7, „ 10.0, „ 15.5.

Das Semicarbazon krystallisierte aus wäbr. Methanol in weichen Nadelchen, die bei 139° schmolzen. Oxyd (IX): 10 g V in 30 ccm Methanol wurden unter Kühlung abwechselnd mit 5 ccm 30-proz. H₂O₂ und 15 ccm 25-proz. methylalkohol. KOH versetzt.

Sdp.₁₇ 132—134°; d_{15} 1.0303; n_D^{15} 1.488; α_D —19.5°.
0.1012 g Sbst.: 0.2538 g CO₂, 0.085 g H₂O.
C₁₂H₂₀O₃. Ber. C 67.9, H 9.4. Gef. C 68.4, H 9.4.

C₁₂H₂₂O₂ (VIII).

a) Darstellung aus Dihydro-carvon (VII) mittels heißen Methanols mit einem Gehalt von 10% SO₄H₂, wie oben beim Carvon beschrieben.

Sdp.₁₇ 118—120°; d_{15} 0.968; n_D^{15} 1.472; α_D —20.8°.
2.774 mg Sbst.: 7.42 mg CO₂, 2.70 mg H₂O.
C₁₂H₂₂O₂. Ber. C 72.7, H 11.1, OCH₃ 15.65.
VIII. Gef. „ 72.8, „ 10.9, „ 15.25.

Das Semicarbazon krystallisierte aus wäbr. Methanol in undeutlichen Krystallen, die bei 142° schmolzen.

b) Darstellung durch Hydrierung von C₁₂H₂₀O₂ (V): 20 ccm V, in 60 ccm Methanol gelöst, nahmen bei der Hydrierung mit kolloidalem Pd in 3 Stdn. 22800 ccm (2 Äquivalente) Wasserstoff auf.

Sdp.₁₇ 118—120°; d_{15} 0.969; n_D 1.474; α_D —20°.
2.865 mg Sbst.: 7.64 mg CO₂, 2.84 mg H₂O.
C₁₂H₂₂O₂. Gef. C 72.7, H 11.1.

Das Semicarbazon schmolz bei 141° und gab im Gemisch mit dem Semicarbazon a keine Schmelzp.-Depression.

C₁₄H₂₄O₂ (X) aus Carvon und Äthylalkohol.

Das Anlagerungsprodukt wurde aus Carvon und Äthylalkohol genau so dargestellt wie der Körper V aus dem Keton und Methanol (s. oben).

Sdp.₁₇ 134—135°; d_{15} 0.992; n_D 1.498; α_D +38°.
2.746 mg Sbst.: 7.57 mg CO₂, 2.56 mg H₂O.
C₁₄H₂₄O₂. Ber. C 75.00, H 10.7. Gef. C 75.3, H 10.4.

Das Oxyd (XI) wurde wie oben beschrieben gewonnen. Sdp.₁₇ 133—135°; d_{15} 1.023; n_D 1.490; α_D —19°.

Dehydro-carvacrol (C₁₀H₁₂O)₂ (XIV).

Je 10 g des Carvonoxyds (XII), des Körpers XII und der Ketoxyde IX und XI wurden jeweils mit einem Gemisch von 40 ccm Eisessig und 15 ccm konz. HCl 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser verdünnt, in Äther aufgenommen und mit ziemlich konz. wäbr. Lauge ausgezogen. Das beim Ansäuern des Lauge-Auszuges abgeschiedene Phenol erstarrte schnell

und wurde nach Abpressen auf Ton und Entfärbung mittels Tierkohle in Äther-Lösung aus heißem CCl_4 umkrystallisiert; es schmolz bei 180° .

2.750 mg Sbst.: 8.120 mg CO_2 , 1.991 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 81.0, H 8.1. Gef. C 81.2, H 8.1.

Alkyl-carvacryläther (CXVI).

Je 50 g Carvon wurden mit einem Gemisch von 150 g Methyl-, Äthyl- oder *n*-Buthylalkohol und je 30—35 g konz. SO_4H_2 je 15 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt, durch wiederholtes Ausziehen mittels wäßr. Lauge von freiem Carvacrol befreit und im Vak. fraktioniert, zuletzt über Natrium.

Methyläther $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$: Schwacher, angenehmer Geruch.

Sdp.₁₇ 98° ; d_{15} 0.938; n_D^{15} 1.507.

2.705 mg Sbst.: 7.98 mg CO_2 , 2.39 mg H_2O . — 0.1480 g Sbst.: 0.2115 g AgJ (Zeisel).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 80.4, H 9.8, OCH_3 18.8.

Gef. „ 80.5, „ 9.9, „ 18.9.

Äthyläther $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$: Geruch wie der Methyläther.

Sdp.₁₇ 105° ; d_{15} 0.926; n_D^{15} 1.502.

n-Buthyläther $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$:

Sdp.₁₇ 120 — 121° ; d_{15} 0.933; n_D^{15} 1.507.

73. W. Voss und H. Wulkan¹⁾: Über die Einwirkung von Schwefligsäure-estern auf Aminosäuren. (IV. Mittel.²⁾ über Ester der schwefligen Säure.)

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität u. d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 25. Januar 1937.)

Vor einigen Jahren ist von W. Voß und E. Blanke³⁾ berichtet worden, daß bei der Einwirkung von Schwefligsäure-estern auf Carbonsäuren sich mit guter Ausbeute die entsprechenden Carbonsäure-ester bilden und dabei das im angewandten Schwefligsäure-ester enthaltene Schwefeldioxyd entweicht. Bei der Übertragung dieser Reaktion auf Aminosäuren erfolgt gleichzeitig eine Alkylierung am Stickstoff, wobei ein bestimmter Anteil des Schwefligsäure-esters (I) in einer noch undurchsichtigen Reaktion zu einem Sulfonsäure-ester (II) umgelagert wird. Als Reaktionsprodukte bei der Einwirkung von Dimethylsulfid auf Glykokoll entsteht so das Methansulfonat des Trimethylammonium-essigsäure-methylesters (III, $\text{R} = \text{CH}_3$). Diese Konstitution ergibt sich aus der Bildung durch Zusammengeben der berechneten Mengen Methansulfonsäure-methylester (II) und Dimethylamino-essigsäure-methylester (IV, $\text{R} = \text{CH}_3$). Aus diesem leicht krystallisierenden Reaktionsprodukt, das entsprechend den von P. Pfeiffer⁴⁾ entwickelten Vorstellungen als Ammoniumsalz formuliert ist, entsteht durch

¹⁾ s. Diplomarbeit H. Wulkan, T. H. Breslau 1931. — Einige Versuche, die durch (Bl.) im Versuchsteil bezeichnet werden, sind von E. Blanke durchgeführt.

²⁾ III. Mittel.: B. **67**, 1916 [1934].

³⁾ A. **485**, 258 [1931].

⁴⁾ B. **55**, 1762 [1922].