Carvonstudien;

von

Arno Müller.

Theoretischer Teil.

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich gemeinsam mit Herrn Dr. W. Krüger mit der Darstellung von Verbindungen, die durch Kondensationen von Phenolen mit Ketonen der aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen Reihe entstehen. Wir verfolgen in erster Linie den Zweck, Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Kondensationsfähigkeit mit Ketonen in der Reihe der einfachen und substituierten Phenole aufzudecken.

Da diese Forschungen längere Zeit in Anspruch nehmen werden und die gegenwärtigen Verhältnisse für ein schnelles Vorwärtsschreiten der Arbeit sehr ungünstig stehen, bitten wir, daß dieses Gebiet uns für einige Zeit zur weiteren Bearbeitung überlassen bleibt.

Ich habe nun gefunden, daß solche Stoffe für Synthesen mannigfaltiger Produkte Verwendung finden können. Doch möge hier zur näheren Orientierung schon bemerkt werden, daß der Einfluß der Alkylgruppen im Ringsystem ein sehr bedeutender ist und die Kondensationsfähigkeit zwischen solchen Komponenten sehr herabgesetzt wird, daher die Ausbeuten an Material viel zu wünschen übrig lassen. Wir bemühen uns aber, durch geeignete Methoden diese Schwierigkeiten, soweit es die Gesetzmäßigkeiten zulassen, nach Möglichkeit aufzuheben. Doch darüber sei auf später verwiesen.

Auf solche theoretische Spekulationen fußend, gedenke ich aus den erhaltenen Kondensationskörpern Verbindungen aufzubauen, die ihrer Natur nach zu den Terpenkörpern gehören. Mit dieser Aufgabe habe ich begonnen und hoffe entsprechend dem Gedankengange meiner Spekulationen die gewünschten Stoffe zu erhalten. Die Art des Verfahrens möge an folgendem Beispiel erklärt werden.

Zu einer neuen Synthese des Carvomenthols bevorzuge ich als Ausgangssubstanz das o-Kresol (I), welches mit Aceton kondensiert wird. Es wird nach der Gleichung das Bis-1-methyl-2-oxybenzol-dimethylmethan-4,4 (II) erhalten werden:

Dieses Bis-1-methyl-2-oxybenzol-dimethylmethan-4,4 (II) sollte sich durch ätzende Agentien in das 1-Methyl-4-isopropyl-2-oxybenzol (III) und 1-Methyl-2,4-oxybenzol (IV) spalten lassen, nach folgendem Schema:

Da das Carvomenthol (V)

V.

sich von 1-Methyl-4-isopropyl-2-oxybenzol (III) nur durch das Fehlen der Kerndoppelbindungen $\Delta^{1,3,5}$ unterscheidet, welche beim Carvomenthol durch H-Atome gesättigt sind, gedenke ich zu letzterem Körper dadurch zu gelangen, daß ich versuchen werde, das 1-Methyl-4-isopropyl-2-oxybenzol (III) der katalytischen Hydrierungsmethode nach Sabatier und Senderens zu unterwerfen nach folgender Formulierung:

Durch dieses Beispiel kann ich schon jetzt die Vermutung aufstellen, falls keine experimentellen Schwierigkeiten sich einstellen sollten, daß diese Art von Synthese bei der Darstellung neuer Terpenkörper von Bedeutung sein wird, da es ja dann nur darauf ankommt, anders gruppierte Ketone als das Aceton einzuführen. Dies möge zur vorläufigen Kenntnis der von mir in Angriff genommenen Arbeit genügen.

Der eigentliche Zweck vorliegender Veröffentlichung war eine Beobachtung, die ich bei einem Versuche, Aceton mit Carvon zu kondensieren, machen konnte. Als übliches Kondensationsmittel benutzte ich Salzsäure (D. 1,19). Molekulare Mengen der zu kondensierenden Stoffe wurden mit einem beträchtlichen Überschuß an Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr eingeschlossen und mehrere Stunden lang auf eine Temperatur von 120° — 130° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres konnte ich keinen charakteristischen Geruch von Carvon mehr wahrnehmen, dagegen besaß der Rohrinhalt den außerordentlich typischen Carvacrolgeruch. Im Laufe der weiteren Untersuchung konnte auch tatsächlich das neue Produkt als Carvacrol identifiziert werden. Es hatte also hier die Chlorwasserstoffsäure augenscheinlich eine Isomerisation des Carvols in Carvacrol hervorgerufen. Beim Durchsehen der Literatur

stellte sich nun heraus, daß solche Isomerisationen in der Carvonreihe mit Hilfe organischer und anorganischer Säuren vielfach von namhaften Forschern beobachtet worden sind und auch für die Darstellung des Carvacrols Anwendung fanden. Es ließ sich aber aus den einzelnen Abhandlungen nichts entnehmen, was auf gleiche Beobachtung der Isomerisation von Carvol und Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr schließen konnte. Besondere Aufmerksamkeit widmete ich der Arbeit von Iwan Kondakow und Eugen Lutschinin¹⁾, auf die ich noch eingehend zurückkommen werde.

Der erste, der die Isomerisation von Carvol in Carvacrol beobachten konnte, war Schweizer.²⁾ Derselbe behandelte Carvol mit Phosphorsäure. Auf dieser Methode basiert auch Lustigs³⁾ Verfahren. Reyhler⁴⁾ benutzt ein von Varrentrapp zuerst dargestelltes intermediäres Produkt, das 8-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on (Chlorwasserstoffcarvon). Dieses wird nach seiner Patentvorschrift mit 2% wasserfreiem Zinkchlorid und $\frac{1}{3}$ vom Gewicht des Carvons mit Eisessig gemischt und so zersetzt. Zur weiteren Anwendung gelangt auch eine organische Säure, die Ameisensäure. Diese Methode stammt von A. Klages⁵⁾ und verdient besonders Erwähnung, da sie sehr glatt von statten gehen und recht hohe Ausbeuten liefern soll.

In den Veröffentlichungen von Kondakow und Lutschinin sagen diese Forscher für ihre Isomerisationen die Existenz von intermediären Körpern voraus, was mir besonders den Anlaß dazu gab, das Wesen der Reaktionen näher zu studieren.

Zu diesem Zwecke wurde zuerst das 8-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on teilweise nach der Vorschrift von Goldschmidt und Kisser⁶⁾ dargestellt. Die erhaltenen Produkte sind äußerst labile Öle, die sich auf keine noch so vorsichtige Arbeitsweise weiter reinigen lassen. Diese Eigenschaft ist auch der Grund für das schwierige Studium der Spekulation von Kondakow und Lutschinin. Durch einfaches Erhitzen dieses 8-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on konnte schon die Bildung von Carvacrol in beträchtlichen Mengen nachgewiesen und durch besondere

¹⁾ Dies. Journ. [2] 60, 257.

²⁾ Dies. Journ. [2] 24, 257.

³⁾ Ber. 19, 12.

⁴⁾ Ber. 25, 208; D.R.P. Nr. 64426.

⁵⁾ Ber. 32, 1519.

⁶⁾ Ber. 26, 488.

mechanische Anordnung die Ausbeute an Isomerisationsprodukt auf das Höchste gebracht werden, so daß sie den anderen Methoden der verschiedensten Forscher als gleichstehend zu erachten ist und für die Einfachheit des Verfahrens sehr empfohlen werden kann. Nach dem Reychlerschen Patent ist die Zugabe von Zinkchlorid und Eisessig vollständig überflüssig.

Durch diese Beobachtungen gewinnt die Kondakowsche Hypothese sehr an Stütze, obgleich sie nur für die Darstellung von Carvenon aus Dihydrocarvon angewendet worden ist, denn wie ich weiter unten mitteilen werde, gelten auch die gleichen Beobachtungen für die Darstellung von Carvenon aus Dihydrocarvon.

Von der Überzeugung ausgehend, daß sich solch intermediäre Produkte vielleicht durch ihre verschiedene spezifische Drehung verraten würden, konnte diese auch bestätigt werden. Es läßt sich vermuten, daß diese Körper einen bedeutend größeren Drehungswinkel besitzen müssen, als die ursprüngliche Ausgangssubstanz. Bei einer raschen Destillation wurde im Destillat und dem noch zur Hälfte zurückgebliebenen Rückstand eine Erhöhung der spezifischen Drehung festgestellt. Der Drehungswinkel dieser Körper mag sehr hoch liegen, wenn man bedenkt, daß das Endprodukt inaktiv ist und die spezifische Drehung des Destillates und Destillationsrückstandes stark vermindert wird. Ich könnte also im Sinne der Hypothese von Kondakow und Lutschinin folgende Formulierung (vgl. S. 15) des Isomerisationsvorganges aufstellen.

Den Versuch, das 4-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on aus Carvacrol und Chlorwasserstoffsäure zu erhalten, habe ich leider infolge Zeitmangels nicht weiter verfolgen können.

Das gleiche, was ich beim 8-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on beobachten konnte, versuchte ich nun ebenfalls auf das 8-Chlor-Terpan-2-on zu übertragen, welches zuerst von Kondakow und Gorbunow¹⁾ aus Dihydrocarvon und Chlorwasserstoffsäure erhalten wurde. Das von mir dargestellte Präparat zeigt eine übereinstimmende Dichte mit der Beobachtung Kondakows und Gorbunows, merkwürdigerweise zeigen aber die Drehungswinkel sehr große Abweichungen. Bei öfterem, wieder-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 56, 248.

holtem Herstellen erneuter Mengen 8-Chlor-Terpan-2-on konnten sogar teilweise noch kleinere Werte für die spezifische Drehung dieses Körpers erhalten werden, als im speziellen Falle des experimentellen Teiles meiner Arbeit angegeben ist. Es kann daher leicht möglich sein, daß der reine Stoff vollständig inaktiv ist, was auch dadurch eine weitere Stütze fand, daß das Vakuumdestillat in der entsprechenden Konzentration mit Chloroform verdünnt inaktiv war, wo doch mindestens eine Drehung von einigen Zehntelgraden beobachtet werden mußte. Wie schon oben erwähnt, versuchte ich, aus dem 8-Chlor-Terpan-2-on Carvenon in der gleichen hohen Ausbeute zu erhalten, als wie es bei der Darstellung des Carvacrols aus 8-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on der Fall ist. Es hat sich aber heraus-

gestellt, daß das Chlorwasserstoffdihydrocarvon und die intermediären Produkte beständiger sind als beim Chlorwasserstoffcarvon. Die Ausbeuten sind sehr niedrig und können nur durch längeres Erhitzen langsam gesteigert werden. Es wäre also für die Darstellung von Carvenon empfehlenswert, das Dihydrocarvon einfach im Bombenrohr mit Salzsäure einzuschließen, wobei sehr leidliche Ausbeuten an reinem Carvenon zu erzielen sind, oder man arbeitet besser nach der Methode von Kondakow und Gorbunow¹⁾, welche Bromwasserstoffsäure als Isomerisationsmittel anwenden. Ferner kann die Ameisensäure auch in diesem Falle nach A. Klages²⁾ für die Darstellung von Carvenon in Betracht kommen und soll gute Ausbeute an reinem Material liefern.

Für den Übergang von Dihydrocarvon in Carvenon stehen augenblicklich zwei Hypothesen zur Verfügung, die eine nach Semmler und Tiemann³⁾ und eine andere nach Kondakow und Lutschinin⁴⁾, letztere habe ich schon zur Aufklärung der Isomerisation beim Carvacrol verwendet. Sie lassen sich nach den Verf. folgenderweise schematisieren:

Nach Semmler und Tiemann:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 56, 248.

²⁾ Ber. 32, 1516.

³⁾ Ber. 31, 2898.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 60, 267.

Nach Kondakow und Lutschinin:

Nach meinen Beobachtungen kann ich mich der Erklärung von Semmler und Tiemann nicht anschließen, vielmehr spreche ich auch hier, wie beim Carvacrol, die Wahrscheinlichkeit der Auffassung von Kondakow und Lutschinin zu. Sollte nach Semmler und Tiemann als Zwischenprodukt Caron entstehen, so müßte sich dasselbe durch seinen enormen Drehungswinkel auch in geringen Mengen optisch sicher nachweisen lassen. In keinem Falle ist es mir aber gelungen, durch Anwendung verschiedener Zersetzungstemperaturen eine erhöhte spezifische Drehung aufzufinden, was auf einen Caron-gehalt schließen ließe. Selbstverständlich ist dieser Behauptung

immer mit Vorsicht zu begegnen, denn andere intermediäre Körper von entgegengesetzter Drehungsebene können den Caronwert naturgemäß sehr herunterdrücken. Kondakows Erklärungen sind ja auch so einleuchtend, daß unzweifelhaft der Vorgang nach seinem Schema stattfinden könnte.

Schließlich möge noch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. W. Krüger für das gütige Wohlwollen, das er mir jederzeit für meine Interessen entgegenbringt, herzlicher Dank ausgedrückt werden.

Experimenteller Teil.

Carvacrol aus Carvon.

30 g Carvon, vom Siedepunkt 224° , bei 760 mm und folgenden physikalischen Konstanten:

$$D^{18^{\circ}} = 0,959,$$

$$[\alpha]_D^{20^{\circ}} = +61,5^{\circ},$$

wurden mit 50 g Salzsäure (D. 1,19) im Bombenrohr eingeschlossen und 3 Stunden lang auf eine Temperatur von 120° bis 125° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Überdruck bemerkbar und der Rohrinhalt zeigte nicht mehr den charakteristischen Geruch des Carvons, sondern kam dem des Carvacrols gleich. Das oben schwimmende, dunzelbraunrot gefärbte Öl wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Das Öl, im Vakuum destilliert, siedete unter 70 mm Druck bei 143° — 145° . Bei gewöhnlichem Druck siedet es bei 234° — 235° . Es gibt mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine schön dunkelgrüne Farbe und lieferte folgende physikalische Werte:

$$D^{21^{\circ}} = 0,986,$$

$$[\alpha]_D^{20^{\circ}} = \pm 0^{\circ}.$$

Das vorliegende Produkt, durch Isomerisation mit Chlorschwefelsäure erhaltene Öl, stellt also vollkommen reines Carvacrol dar, welches in der Ausbeute von 87% erhalten wurde.

8-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on aus Carvon.

Die Darstellung dieses Körpers geschah teilweise nach den Angaben von Heinrich Goldschmidt und Elias Kisser.¹⁾

¹⁾ Ber. 20, 437.

In 50 g Carvon wurde unter Eiskühlung 1 Stunde lang ein tüchtiger Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Am zweckmäßigsten ist es, nach dieser Zeit die Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Wägen des Produktes zu kontrollieren; eine Gewichtszunahme von 13—14 g stellt ein für diese Zwecke geeignetes Produkt dar. Das schmutzigbraune, stark Chlorwasserstoff entwickelnde Öl wurde mit nicht zu viel Äther aufgenommen, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Die ätherische Lösung des Additionsproduktes hellt sich durch diese Operationen etwas auf. Von dieser Lösung wird der Äther im Wasserbade abdestilliert oder besser im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt, welches äußerst labil ist, wurde zur weiteren Untersuchung noch 24 Stunden lang im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Es siedete bei gewöhnlichem Druck bei 223°—230° unter Abspaltung großer Mengen Chlorwasserstoff. Es wurde versucht, den Körper im Vakuum zu destillieren, um ihn rein zu erhalten, was aber wegen des äußerst labilen Verhaltens nicht möglich war; es wurden auch hierbei erhebliche Mengen Chlorwasserstoff abgespalten. Der Siedepunkt lag bei 7 mm Druck bei 116°—120°. Das Rohprodukt, das also nach den bekannten Arbeitsweisen nicht rein zu erhalten ist, konnte daher nur annähernde physikalische Werte geben:

$$D^{20}_D = 1,063,$$

$$[\alpha]^{18}_D = +65,05^\circ.$$

Chlorbestimmung nach Carius:

0,5210 g gaben 0,3974 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}ClO$:

Cl 19,03

Gefunden:

18,87 %.

Das Chlorwasserstoffcarvon ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Aceton, unlöslich in Wasser. Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung in Caron übergeführt. Wird der Körper schnell destilliert, so tritt enorme Abspaltung von Chlorwasserstoff ein. Aus ca. 10 ccm Chlorwasserstoffcarvon wurden 5 ccm bei gewöhnlichem Druck abdestilliert, Destillat und die rückständige Flüssigkeitsmenge optisch untersucht.

Destillat:
 $[\alpha]^{20}_D = +86,24^\circ$

Destillationsrückstand:
 $[\alpha]^{20}_D = +75,6^\circ.$

2*

Bei längerem Erhitzen des 8-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on wird dasselbe unter völliger Abspaltung von Chlorwasserstoff in das Phenol Carvacrol umgelagert.

Phenylhydrazon des 8-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on,
 $C_{10}H_{16}.Cl \equiv N.NH.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Derivates wurde das gleiche Verfahren angewendet, wie es bei der Darstellung des Phenylhydrazons vom Carvon üblich ist. 5 g der Verbindung wurden mit 5 g vorher frisch destilliertem Phenylhydrazin gemischt. Es trat beträchtliche Erwärmung ein, und nach kurzer Zeit ist das Reaktionsgemisch sehr dickflüssig geworden. Zur vollständigen Kondensation wird 24 Stunden lang auf Eis stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein fester, krystallinischer, gelb gefärbter Krystallkuchen gebildet, der zerdrückt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird. Dieses Rohprodukt wurde nun 4—5 mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Das Hydrazon stellt weiße, kleine, flache Blättchen dar, die äußerst empfindlich gegen den Einfluß der Atmosphäre sind und sich schnell bräunen. Löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Äther und Chloroform. Die Verbindung bräunt sich bei 115° , sintert bei 131° und ist bei 134° — 135° vollständig geschmolzen.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,2250 g gaben 0,1096 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}.Cl \equiv N.NH.C_6H_5$: Gefunden:

Cl	12,14	12,05 %.
----	-------	----------

Semicarbazon des 8-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on,
 $C_{10}H_{16}.Cl \equiv N.NH.CO.NH_2$.

Für die Darstellung dieses Semicarbazons wurden 5 g der Verbindung mit 11 g einer Auflösung von 20 g salzsaurem Semicarbazid und 20 g Kaliumacetat in 60 g Wasser versetzt. Unter öfterem Umschütteln bleibt das Reaktionsgemisch auf Eis 24 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit wird der feste, etwas seifenartig beschaffene Krystallkuchen zerdrückt und mit Wasser gewaschen. Aus Methylalkohol 3—4 mal umkrystallisiert stellt das erhaltene Semicarbazon kleine, weiße Nadeln dar, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, wenig löslich in Aceton. $F_{760} = 157^\circ$ — 158° unter Bräunung.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,3421 g gaben 0,1889 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}.Cl-N.NH.CO.NH_2$:	Gefunden:
Cl	13,66 %

Carvacrol aus 8-Chlor- Δ^6 -Terpen-2-on.

30 g Carvon wurden auf obige Weise völlig mit Chlorwasserstoff gesättigt und das entstandene Additionsprodukt im Olbad unter Rückfluß und ständiger Durchleitung von Luft 1—2 Stunden lang auf eine Temperatur von 210° — 220° erhitzt. Nach dieser Zeit ist fast aller Chlorwasserstoff abgespalten und völlig entfernt. Das entstandene rotbraun gefärbte Rohcarvacrol wurde direkt zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert. Die Ausbeute nach dieser Versuchsanordnung betrug 98—99%. Das erhaltene Carvacrol ist völlig rein und zeigt dieselben physikalischen Eigenschaften wie das bei Carvon beschriebene.

Carvenon aus Dihydrocarvon.

Zur Verwendung gelangte ein Dihydrocarvon von folgenden Eigenschaften:

$$\begin{aligned} Kp_{760} &= 221^{\circ}\text{—}222^{\circ}, \\ [\alpha]_D^{180} &= -19,05^{\circ}, \\ D^{180} &= 0,929. \end{aligned}$$

30 g dieser Verbindung wurden mit 50 ccm Chlorwasserstoffsäure (D. 1,19) im Bombenrohr eingeschlossen und 3 Stunden lang auf eine Temperatur von 120° — 130° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird das braunrot gefärbte Öl abgehoben, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Fraktion 143° bis 145° bei 70 mm wird gesondert aufgefangen. Bei gewöhnlichem Druck destilliert, siedet dieselbe bei 232° — 233° und zeigt folgende Werte:

$$\begin{aligned} D^{180} &= 0,930, \\ [\alpha]_D^{200} &= \pm 0^{\circ}. \end{aligned}$$

Zur sicheren Identifizierung habe ich noch das Oxim vom Schmp. 91° dargestellt. Die Ausbeute an solchem Carvenon beträgt 75—81%, ist also relativ niedriger als die des Carvacrols aus Carvon.

8-Chlor-Terpan-2-on aus Dihydrocarvon.

In 30 g Dihydrocarvon wurde unter guter Eiskühlung $\frac{1}{2}$ Stunde lang trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 6–7 g eingetreten war. Das hellbraunrot gefärbte Additionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser bis zur Entfernung der sauren Reaktion ausgewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Die ätherische Lösung wird hierdurch bedeutend aufgehellt und erscheint gelb. Der Äther wurde im Wasserbade vorsichtig verjagt; es wurde auch hier wie beim Chlorwasserstoffcarvon die Abspaltung von Chlorwasserstoff bemerkbar, doch scheint der Körper stabiler zu sein, als der aus Chlorwasserstoff und Carvon erhaltene. Diese hellbraun gefärbte Verbindung blieb weitere 24 Stunden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stehen. Ziemlich dickflüssiges Öl von carvonartigem Geruch. Löslich in den gebräuchlichsten organischen Solventien. Es siedete bei 760 mm unter beträchtlicher Abspaltung von Chlorwasserstoff, unter gewöhnlichem Druck bei 225° – 228° und zeigte folgende physikalische Ermittlungen:

$$D^{20}_{20} = 1,026,$$

$$[\alpha]^{20}_D = -6,64.$$

Chlorbestimmung nach Carius:

0,5600 g gaben 0,4097 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{17}.O.Cl$:

Cl 18,8

Gefunden:

18,1 %.

Im Vakuum destilliert, siedet das Chlorwasserstoffdihydrocarvon unter 12 mm Druck bei 117° – 118° . Das völlig farblose Destillat zeigte eine Dichte von $D^{19}_{20} = 1,042$ und eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = -0,9^{\circ}$.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,4690 g gaben 0,3150 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{17}.O.Cl$:

Cl 18,8

Gefunden:

16,6 %.

Die Bemühung, das 8-Chlor-Terpan-2-on durch Vakuumdestillation zu reinigen, scheiterte auch hier an dem labilen Charakter dieser Verbindung. Mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, bildet sich das Tetrahydrocaron.

In gleicher Weise wie das Chlorwasserstoffcarvon wurde auch das Chlorwasserstoffdihydrocarvon im Kölbchen zur Hälfte der angewandten Flüssigkeitsmenge bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Die Bestimmung der spezifischen Drehung ermittelte folgende Werte:

Destillat:	Destillationsrückstand:
$[\alpha]_D^{20} = -7,51^\circ$	$[\alpha]_D^{20} = -5,48^\circ$

Phenylhydrazon des 8-Chlor-Terpan-2-on,

Für die Darstellung dieses Hydrazons kam dieselbe Arbeitsweise in Betracht, wie bei dem Hydrazon vom Chlorwasserstoffcarvon. 5 g der Verbindung wurden unter Kühlung mit 2,7 g vorher frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt und das nach kurzer Zeit dickflüssige Gemisch weitere 24 Stunden lang stehen gelassen. Das erstarrte Reaktionsprodukt, das übrigens von sehr schmieriger Beschaffenheit war, wurde zerdrückt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und aus Alkohol umgelöst. Es ist zu bemerken, daß das Hydrazon zum größten Teil meist zuerst als dickflüssiges Öl ausgeschieden wird, das erst nach längerem Stehen erstarrt. Weiße Schuppen, die äußerst empfindlich gegen atmosphärische Einflüsse sind, sie bräunen sich demzufolge äußerst schnell und werden bald plastisch. Das Hydrazon ist leicht löslich in den gebräuchlichsten organischen Flüssigkeiten. Der Schmelzpunkt wurde bei 39° — 43° unter 745 mm Druck festgelegt. Ein Versuch, das Hydrazon im Vakuum zu destillieren, erwies sich als unausführbar, es trat spontan Zersetzung ein.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,4581 g gaben 0,2337 g AgCl.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{Cl}=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$:	Gefunden:
Cl 12,75	12,62 %

Semicarbazon des 8-Chlor-Terpan-2-on,

5 g der Verbindung werden mit 11 g einer Auflösung von 20 g salzsaurem Semicarbazid und 20 g Kaliumacetat in 60 g Wasser versetzt. Durch einen beträchtlichen Zusatz von Methylalkohol wird die Kondensation sofort eingeleitet. Nach

3—4 Stunden ist die Reaktion als beendet anzusehen und der weiße krystallinische Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und behufs weiterer Reinigung mit Methylalkohol behandelt. Kleine weiße Nadeln, die unter 745 mm Druck bei 142° bis 143° glatt schmelzen. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,3555 g gaben 0,2069 g AgCl.

Ber. für $C_{10}H_{17}.Cl=N.NH.CO.NH_2$:

Cl 14,45

Gefunden:

14,40 % .

Carvenon aus 8-Chlor-Terpan-2-on.

Um gleich hohe Ausbeuten von Carvenon zu erzielen, wie es bei der Darstellung von Carvacrol aus Chlorwasserstoffcarvon der Fall ist, wurde in analoger Weise verfahren. Die Ausbeuten nach 1—2 stündigem Erhitzen sind jedoch gering, meist übersteigen sie nie 10—15%. Erst bei längerem Erhitzen können die Ausbeuten allmählich gesteigert werden, doch ist die erstere Arbeitsweise mittels Einschließen von Dihydrocarvon und Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr vorzuziehen.

Magdeburg, Chem. Laborat. von Dr. Willi Krüger.